

DARSTELLUNG UND CHEMIE
SUBSTITUIERTER [1.1.1]PROPELLANE

Disbui. München
1988

Brigitte Gareiß



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554816_0039

DARSTELLUNG UND CHEMIE
SUBSTITUIERTER [1.1.1]PROPELLANE

Dissertation
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Brigitte Gareiß
aus München

1988

1. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Szeimies
2. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Gompper

Bei der Fakultät eingereicht am: 14.6.1988
Tag der mündlichen Prüfung: 29.7.1988

Die vorliegende Arbeit entstand auf Vorschlag und unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Günter Szeimies am Institut für Organische Chemie der Universität München zwischen Juli 1985 und März 1988.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Szeimies, danke ich herzlich für das mir entgegengebrachte Vertrauen und für hilfreiche Diskussionen, in denen manche Schwierigkeiten und ungeklärte Fragen überwunden wurden.

Allen, die auf recht unterschiedliche Weise zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich an dieser Stelle danken

- den Damen und Herren des Physikalischen und Mikroanalytischen Labors, insbesondere Herrn Huber und seinem Team für die Aufnahme zahlreicher ^{13}C -NMR-Spektren;
- Herrn Seidl für die zuverlässige Anfertigung der Massenspektren;
- Herrn Dr. K. Polborn für die Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse;
- meinen Forschungspraktikanten und -praktikantinnen M. Kannevischer, E. Lippmann, J. Schübel, M. Thomann und T. Weidmann für tatkräftige Mithilfe am experimentellen Programm;
- und schließlich allen, die im chemischen und nicht-chemischen Bereich mit Rat und Tat zur Seite standen.

INHALT

1.	Einleitung und Problemstellung	1
1.1.	Einleitung	1
1.2.	Problemstellung	9
2.	Substituierte [1.1.1]Propellane Über 1,1-Dibrom- -2,2-dichlormethylcyclopropane	11
2.1.	Synthese von <u>26a-b</u>	12
2.1.1.	Grignard-Reaktion zu <u>26a</u>	12
2.1.2.	Synthese von <u>26b</u>	13
2.2.	Halogenierung von <u>26a-b</u>	14
2.2.1.	Halogenierung mit N-Chlorsuccinimid	14
2.2.2.	Halogenierung mit N-Bromsuccinimid	15
2.2.3.	Brom-Chlor-Austausch durch Substitutionsreaktion	15
2.3.	Dibromcarben-Addition	16
3.	Synthese von 8-Alkyltetracyclo[5.1.0.0 ^{1,6} .0 ^{2,7}]- octanen	21
3.1.	Synthese der verwendeten Carbonylverbindungen	23
3.1.1.	1-Adamantanaldehyd <u>37</u>	23
3.1.2.	1-Adamantylacetaldehyd <u>40</u>	23
3.2.	Synthese der Alkyl-tricycloheptylcarbinole	25
3.3.	Bromierung der Alkyl-tricycloheptylcarbinole am zweiten Brückenkopf	27
3.4.	Substitution der Hydroxyl-Gruppe in <u>47</u>	28
3.4.1.	Umsetzung von <u>47a-e</u> mit dem Appel-Reagens	30
3.4.2.	Umsetzung mit N,N-Diphenylchlorophenylmethylen- iminiumchlorid <u>54</u>	32
3.4.3.	Weitere Versuche, Abgangsgruppen in <u>47d-e</u> einzu- führen	34
3.5.	Überführung von <u>48a-c</u> in 8-Alkyltetracyclo- [5.1.0.0 ^{1,6} .0 ^{2,7}]octane	35
4.	Synthese von 8-Aryltetracyclo[5.1.0.0 ^{1,6} .0 ^{2,7}]- octanen	39
4.1.	Hydroxyl-Halogen-Austausch in <u>47f-g</u>	39
4.2.	"Carben-Weg" zum 8-Phenyltetracyclo- [5.1.0.0 ^{1,6} .0 ^{2,7}]octan	46

5.	Synthese von 7-Aryltetracyclo[4.1.0.0 ^{1,5} .0 ^{2,6}]-heptanen	48
5.1.	Aryltricyclo[3.1.0.0 ^{2,6}]hex-1-ylcarbinole	49
5.2.	Bromierung der Aryltricyclohexyl-Carbinole	52
5.3.	Synthese der 5-Brom-5-chlor-6-arylmethylen-bicyclo[2.1.1]hexane	56
5.3.1.	Umsetzung mit PPH ₃ /CCl ₄	56
5.3.2.	Umsetzung mit dem Iminiumsalz <u>54</u>	57
5.3.3.	Umsetzung mit NCS/Dimethylsulfid	58
5.4.	Carben-Reaktion zu den 7-Aryltetracyclo-[4.1.0.0 ^{1,5} .0 ^{2,6}]heptanen	61
6.	Synthese von 8-Allyltetracyclo[5.1.0.0 ^{1,6} .0 ^{2,7}]-octanen und 7-Allyltetracyclo[4.1.0.0 ^{1,5} .0 ^{2,6}]-heptanen	64
6.1.	Darstellung der Allylcarbinole	64
6.2.	Bromierung der Allylcarbinole	65
6.3.	Austausch der Hydroxyl-Gruppe in <u>47h-i</u> und <u>74e-f</u>	66
6.4.	Bildung der Allyl-substituierten Propellane	73
7.	Syntheseversuch zu <u>25</u>	76
8.	Zusammenfassung der Syntheseergebnisse	78
9.	Spektroskopische Eigenschaften von [1.1.1]Propellanen	80
9.1.	Kernresonanzspektren	80
9.2.	Infrarotspektren	86
9.3.	Photoelektronenspektren	88
10.	Kristallstruktur von <u>79c</u>	88
11.	Thermolyse substituierter [1.1.1]Propellane	93
11.1.	Rekapitulation bekannter Thermolyse-Ergebnisse	93
11.2.	Durchführung und Ergebnisse der Versuche	94
11.3.	Mechanistische Betrachtung und Diskussion der Thermolyseprodukte	99
12.	Reaktion mit Elektrophilen	108
12.1.	Addition elektrophiler Reagenzien	108
12.2.	Mechanismus der elektrophil katalysierten Umlagerung	112
13.	Reaktion mit Radikalen	115
13.1.	Literaturbekanntes	115

13.2.	Experimentelle Ergebnisse	116
14.	Reaktion von <u>56a</u> mit Halogenen	122
14.1.	Bromierung und Iodierung von <u>56a</u>	122
14.2.	Mechanistische Betrachtung zur Produktbildung	123
15.	Reduktion von [1.1.1]Propellanen	126
15.1.	Reaktion mit Nukleophilen	126
15.2.	Reduktion mit Lithiumalanat	127
15.3.	Reduktion mit Lithium in Gegenwart von Ethylendiamin	129
16.	Reaktion mit elektronenarmen Alkenen und Carbenen	133
16.1.	Umsetzung von [1.1.1]Propellanen mit Alkenen	134
16.2.	Reaktion von <u>56a</u> mit Dichlorcarben	136
	EXPERIMENTELLER TEIL	
1.	Allgemeines	138
1.1.	Meßgeräte	138
1.2.	Lösungsmittel und Arbeitsweise	138
1.3.	Synthese der Ausgangsmaterialien	139
2.	Synthesversuch zu 2,2-Diaryltricyclo-[1.1.1.0 ^{1,3}]pentanen	139
2.1.	Synthese der Ausgangsolefine	139
2.1.1.	1,1-Diphenyl-2-methylpropen (<u>26a</u>)	139
2.1.2.	9-Isopropylidenfluoren (<u>26b</u>)	141
2.2.	Halogenierung der Allylposition in <u>26a-b</u>	142
2.2.1.	Halogenierung mit N-Chlorsuccinimid	142
2.2.2.	Halogenierung mit N-Bromsuccinimid	144
2.3.	Synthese der Chlormethyl-Derivate durch Substitution	145
2.3.1.	Brom-Chlor-Austausch von <u>32a</u>	145
2.3.2.	Brom-Chlor-Austausch von <u>32b</u>	146
2.4.	Dibromcarben-Addition	146
2.4.1.	Dibromcarben aus Bromoform unter PTC-Bedingungen	146
2.4.2.	Dibromcarben aus PhHgCBr ₃	149
3.	8-Alkyltetracyclo[5.1.0.0 ^{1,6} .0 ^{2,7}]octane	151
3.1.	Synthese der Carbonylverbindungen	151
3.1.1.	1-Adamantanaldehyd (<u>37</u>)	151

3.1.1.1.	1-Adamantancarbonsäurechlorid (<u>38</u>)	151
3.1.1.2.	1-Adamantanaldehyd (<u>37</u>)	152
3.1.2.	1-Adamantylacetaldehyd (<u>40</u>)	152
3.1.2.1.	1-Adamantylessigsäure (<u>41</u>)	152
3.1.2.2.	1-Adamantylethanol (<u>43</u>)	153
3.1.2.3.	1-Adamantylacetaldehyd	154
3.2.	Alkyltricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]heptyl-carbinole <u>45</u>	155
3.2.1.	1-(Tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept-1-yl)-ethanol (<u>45a</u>)	155
3.2.2.	1-(Tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept-1-yl)-isobutanol (<u>45b</u>)	155
3.2.3.	Cyclohexyl-tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept-1-yl-methanol (<u>45c</u>)	156
3.2.4.	(Tricyclo[3.3.1.1 ^{3,7}]dec-1-yl)-tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept-1-ylmethanol (<u>45d</u>)	157
3.2.5.	2-(Tricyclo[3.3.1.1 ^{3,7}]dec-1-yl)-1-(tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept-1-yl)-ethanol (<u>45e</u>)	158
3.3.	Bromierung der Carbinole <u>45a-e</u>	158
3.3.1.	1-(7-Bromtricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept-1-yl)-ethanol (<u>47a</u>)	158
3.3.2.	1-(7-Bromtricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept-1-yl)-isobutanol (<u>47b</u>)	159
3.3.3.	7-Bromtricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept-1-yl-cyclohexylmethanol (<u>47c</u>)	160
3.3.4.	(7-Bromtricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept-1-yl)-tricyclo[3.3.1.1 ^{3,7}]dec-1-ylmethanol (<u>47d</u>)	161
3.3.5.	1-(7-Bromtricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept-1-yl)-2-(tricyclo[3.3.1.1 ^{3,7}]dec-1-yl)ethanol (<u>47e</u>)	162
3.4.	Substitution der Hydroxyl-Gruppe in <u>47a-e</u>	163
3.4.1.	1-Brom-7-(1-chlorethyl)tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]-heptan (<u>48a</u>)	163
3.4.2.	1-Brom-7-(1-chlorisobutyl)tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]-heptan (<u>48b</u>)	164
3.4.3.	1-Brom-7-(cyclohexyl-chlormethyl)tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]heptan (<u>48c</u>)	164
3.4.3.1.	Mittels Appel-Reagens	164
3.4.3.2.	Mittels Iminiumchlorid <u>54</u>	165
3.4.4.	Versuche zur Substitution der Hydroxyl-Gruppe in <u>47d</u>	166

3.4.4.1.	Hydroxyl-Chlor-Austausch	166
3.4.4.2.	Umsetzung mit Tosylchlorid und Methylsulfonylchlorid	167
3.4.4.3.	Umsetzung von <u>45d</u> mit 2 Moläquiv. Tosylbromid	168
3.4.5.	Versuch zur Substitution der Hydroxyl-Gruppe in <u>47e</u>	168
3.5.	Umsetzung von <u>48a-c</u> mit MeLi	171
3.5.1.	8-Methyltetracyclo[5.1.0.0 ^{1,6} .0 ^{2,7}]octan (<u>56a</u>)	171
3.5.2.	8-Isopropyltetracyclo[5.1.0.0 ^{1,6} .0 ^{2,7}]-octan (<u>56b</u>)	171
3.5.3.	8-Cyclohexyltetracyclo[5.1.0.0 ^{1,6} .0 ^{2,7}]-octan (<u>56c</u>)	172
4.	8-Aryltetracyclo[5.1.0.0 ^{1,6} .0 ^{2,7}]octane	173
4.1.	Aryltricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept-1-ylmethanole	173
4.1.1.	Phenyl-(tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept-1-yl)-methanol (<u>45f</u>)	173
4.1.2.	p-Methoxyphenyl-(tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept-1-yl)-methanol (<u>45g</u>)	174
4.2.	Bromierung von <u>45f-g</u>	174
4.2.1.	7-Bromtricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept-1-yl-phenyl-methanol (<u>47f</u>)	174
4.2.2.	7-Bromtricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept-1-yl-p-methoxyphenylmethanol (<u>47g</u>)	175
4.3.	Hydroxyl-Halogen-Austausch in <u>47f-g</u>	176
4.3.1.	mit PPh ₃ /CCl ₄	176
4.3.2.	mit Dimethylsulfid/NCS	176
4.3.3.	mit PPh ₃ /1,2-Dibromtetrachlorethan	177
4.4.	Umsetzung von <u>59a</u> mit MeLi	177
5.	7-Aryltetracyclo[4.1.0.0 ^{1,5} .0 ^{2,6}]heptane	178
5.1.	Aryltricyclo[3.1.0.0 ^{2,6}]hex-1-ylmethanole	178
5.1.1.	p-Methoxyphenyl(tricyclo[3.1.0.0 ^{2,6}]hex-1-yl)-methanol (<u>71a</u>)	178
5.1.2.	α-Naphthyl(tricyclo[3.1.0.0 ^{2,6}]hex-1-yl)-methanol (<u>71b</u>)	179
5.1.3.	Diphenyl(tricyclo[3.1.0.0 ^{2,6}]hex-1-yl)-methanol (<u>71c</u>)	181
5.2.	Bromierung von <u>71a-c</u>	182

5.2.1.	6-Brom-1-(p-methoxyphenylhydroxymethyl)tricyclo[3.1.0.0 ^{2,6}]hexan (<u>74a</u>)	182
5.2.2.	6-Brom-1-(α -naphthylhydroxymethyl)tricyclo[3.1.0.0 ^{2,6}]hexan (<u>74b</u>)	183
5.2.3.	Metallierung von <u>71c</u> mit BuLi/Ether und Umsetzung mit Tosylbromid	185
5.2.4.	Metallierung von <u>71c</u> mit BuLi/Hexan und Umsetzung mit Tosylbromid	186
5.2.5.	Metallierung von <u>71c</u> mit MeLi/Ether und Umsetzung mit Tosylbromid	186
5.3.	Hydroxyl-Austausch in <u>74a-d</u>	187
5.3.1.	5-Brom-5-chlor-6-(p-methoxyphenylmethylen)-bicyclo[2.1.1]hexan (<u>76a</u>)	187
5.3.2.	5-Brom-5-chlor-6-(α -naphthylmethylen)bicyclo[2.1.1]hexan (<u>76b</u>)	189
5.3.3.	5-Brom-5-chlor-6-diphenylmethylenbicyclo[2.1.1]hexan (<u>76c</u>)	190
5.3.4.	5-Brom-5-chlor-6-(o-bromphenyl-phenylmethylen)-bicyclo[2.1.1]hexan (<u>76d</u>)	191
5.4.	Umsetzung von <u>76a-d</u> mit MeLi	192
5.4.1.	7-p-Methoxyphenyltetracyclo[4.1.0.0 ^{1,5} .0 ^{2,6}]-heptan (<u>79a</u>)	192
5.4.2.	7- α -Naphthyltetracyclo[4.1.0.0 ^{1,5} .0 ^{2,6}]-heptan (<u>79b</u>)	193
5.4.3.	7,7-Diphenyltetracyclo[4.1.0.0 ^{1,5} .0 ^{2,6}]-heptan (<u>79c</u>)	193
5.4.4.	7-o-Bromphenyl-7-phenyltetracyclo[4.1.0.0 ^{1,5} .0 ^{2,6}]heptan (<u>79d</u>)	194
6.	8-Allyltetracyclo[5.1.0.0 ^{1,6} .0 ^{2,7}]octane und 7-Allyltetracyclo[4.1.0.0 ^{1,5} .0 ^{2,6}]heptane	195
6.1.	Allylcarbinole	
6.1.1.	1-(trans-1-Hydroxybut-2-enyl)tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]heptan (<u>45h</u>)	195
6.1.2.	1-(1-Hydroxyprop-2-enyl)tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]heptan (<u>45i</u>)	195
6.1.3.	1-(trans-1-Hydroxybut-2-enyl)tricyclo[3.1.0.0 ^{2,6}]hexan (<u>71e</u>)	196

6.1.4.	1-(1-Hydroxyprop-2-enyl)tricyclo[3.1.0.0 ^{2,6}]-hexan (<u>71f</u>)	196
6.2.	Bromierung der Allylcarbinole	199
6.2.1.	7-Brom-1-(trans-1-hydroxybut-2-enyl)tricyclo-[4.1.0.0 ^{2,7}]heptan (<u>47h</u>)	199
6.2.2.	Bromierung von <u>45i</u>	200
6.2.3.	6-Brom-1-(trans-1-hydroxybut-2-enyl)tricyclo-[3.1.0.0 ^{2,6}]hexan (<u>74e</u>)	201
6.2.4.	6-Brom-1-(1-hydroxyprop-2-enyl)tricyclo-[3.1.0.0 ^{2,6}]hexan (<u>74f</u>)	202
6.3.	Umsetzung von <u>47h-i</u> und <u>74e-f</u> mit Halogenierungsmitteln	203
6.3.1.	6-Brom-6-chlor-7-(but-2-enyliden)bicyclo-[3.1.1]heptan (<u>80a</u>)	203
6.3.2.	Umsetzung von <u>47i</u> mit NCS/Dimethylsulfid	204
6.3.3.	5-Brom-5-chlor-6-(but-2-enyliden)bicyclo-[2.1.1]hexan (<u>76e</u>)	205
6.3.4.	Umsetzung von <u>71e</u> mit 2 Moläquiv. BuLi/Tosylbromid	206
6.3.5.	Umsetzung von <u>74f</u> mit PPh ₃ /Dibromtetrachlorethan	207
6.3.5.	Umsetzung von <u>74f</u> mit NCS/Dimethylsulfid	208
6.4.	Carben-Cyclisierung zu den Propellanen <u>56f</u> und <u>79e-f</u>	209
6.4.1.	8-(trans-Prop-1-enyl)tetracyclo-[5.1.0.0 ^{1,6} .0 ^{2,7}]octan (<u>56f</u>)	209
6.4.2.	7-(trans-Prop-1-enyl)tetracyclo-[4.1.0.0 ^{1,5} .0 ^{2,6}]heptan (<u>79e</u>)	210
6.4.3.	7-Vinyltetracyclo[4.1.0.0 ^{1,5} .0 ^{2,6}]heptan (<u>79f</u>)	211
7.	Syntheseversuch zum 8,8-Diphenylpentacyclo-[5.1.0.0 ^{2,5} .0 ^{3,5} .0 ^{3,6}]octan (<u>25</u>)	212
7.1.	7,7-Diphenyl-anti-3-hydroxymethyltetracyclo-[4.1.0.0 ^{2,4} .0 ^{3,5}]heptan (<u>86b</u>)	212
7.2.	7,7-Diphenyltetracyclo[4.1.0.0 ^{2,4} .0 ^{3,5}]hept-3-yl-carbinyl-acetat (<u>86c</u>)	213
7.3.	syn-4-Brom-7,7-diphenyl-anti-3-hydroxymethyltetracyclo[4.1.0.0 ^{2,4} .0 ^{3,5}]heptan (<u>86d</u>)	213

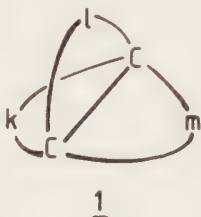
8.	Thermolysen substituierter [1.1.1]Propellane	214
8.1.	Thermolyse von <u>56a</u>	214
8.2.	Thermolyse von <u>56d</u>	215
8.3.	Thermolyse von <u>79c</u>	215
8.4.	Thermolyse von <u>79e</u>	216
8.5.	Thermolyse von <u>56f</u>	216
9.	Elektrophile Addition an [1.1.1]Propellane	216
9.1.	Umsetzung mit Eisessig	216
9.1.1.	exo-7-Acetoxy-8-methylbicyclo[4.2.0]oct-1-en (<u>68g</u>)	216
9.1.2.	exo-7-Acetoxy-8-phenylbicyclo[4.2.0]oct-1-en (<u>68h</u>)	217
9.1.3.	Umsetzung von <u>79c</u> mit Eisessig	218
9.2.	exo-7-Methoxy-8-methylbicyclo[4.2.0]oct-1-en (<u>68f</u>)	219
10.	Addition freier Radikale	220
10.1.	Umsetzung von <u>56a</u> mit Thiophenol	220
10.2.	Umsetzung von <u>56a</u> mit Tosylbromid	220
10.3.	Umsetzung von <u>56a</u> mit CCl ₄ und CHCl ₃	221
10.3.1.	Reaktion mit CCl ₄	221
10.3.2.	Reaktion mit CHCl ₃	222
10.4.	Umsetzung von <u>56a</u> mit Acetaldehyd und Benzaldehyd	223
10.4.1.	Reaktion mit Acetaldehyd	223
10.4.2.	Reaktion mit Benzaldehyd	223
10.5.	Umsetzung von <u>56d</u> und <u>79c</u> mit CCl ₄ und CHCl ₃	223
10.5.1.	1-Chlor-8-phenyl-7-trichlormethyltricyclo- [4.2.0.0 ^{2,7}]octan (<u>132g</u>)	223
10.5.2.	1-Chlor-7,7-diphenyl-6-trichlormethyltri- cyclo[3.2.0.0 ^{2,6}]heptan (<u>142a</u>)	224
10.5.3.	8-Phenyl-1-trichlormethyltricyclo[4.2.0.0 ^{2,7}]- octan (<u>142b</u>)	225
11.	Halogenierung von <u>56a</u>	225
11.1.	Umsetzung von <u>56a</u> mit Iod	225
11.2.	Umsetzung von <u>56a</u> mit Brom	226
12.	Reduktion von [1.1.1]Propellanen	227
12.1.	Reduktion von <u>79e</u> mit LiAlH ₄	227

12.2.	Reduktion von <u>56f</u> mit LiAlH_4	228
12.3.	Reduktion von <u>56d</u> mit LiAlH_4	228
12.4.	Reduktion von <u>79c</u> mit LiAlH_4	229
12.5.	Reduktion von <u>56d</u> mit Lithium in Ethylendiamin	230
12.6.	Reduktion von <u>79c</u> mit Lithium in Ethylendiamin	230
13.	Reaktion mit elektronenarmen Alkenen und Carbenen	231
13.1.	<u>79c</u> und Tetracyanoethylen	231
13.2.	<u>79c</u> und Dehydrobenzol	231
13.3.	<u>56a</u> und Dichlorcarben	232
ANHANG		
	Röntgenstrukturanalyse von <u>79c</u>	234
	Zusammenfassung	241
	Literaturverzeichnis	245

1. Einleitung und Problemstellung

1.1. Einleitung

Tricyclische Systeme der allgemeinen Struktur 1, in denen die Verknüpfung dreier Ringe über eine ihnen gemeinsame Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung erfolgt, werden unter dem Begriff [k.l.m]Propellan zusammengefaßt ¹⁾. Die Indices k, l und m geben die Anzahl der Atome in den drei Brücken wieder, die die zentrale Bindung überspannen. Für genügend große Werte von k, l und m ($k, l \geq 4$, $m \geq 2$) verhalten sich diese Propellane wie normale Cycloalkane ²⁾. Verringert sich die Zahl der Ringatome, gelangt man zur Untergruppe der "Kleinringpropellane" ($k+l+m \leq 8$; $m = 1$ oder 2) ³⁾. Diese Verbindungen weisen strukturelle und chemische Besonderheiten auf, die sowohl für synthetisch als auch theoretisch arbeitende Chemiker eine Herausforderung waren, sich mit der Darstellung von Kleinringpropellanen und der Aufklärung ihrer ungewöhnlichen Bindungsverhältnisse zu beschäftigen.



Als erster Vertreter dieser Substanzklasse wurde 1968 das Oxa[3.2.1]propellan 2 dargestellt ⁴⁾. Kurz darauf gelang die Synthese des Grundkörpers 3a ⁵⁾. Erste Einblicke in die geometrische Anordnung der Propellan-Bindung gewährte die Röntgenstrukturanalyse ⁶⁾ des Dichlorids 3b.



<u>3</u>	<u>a</u>	<u>b</u>
R	H	Cl

Sie zeigte eine ungewöhnliche Anordnung der die Brückenkopfpositionen umgebenden Substituenten auf, die nicht an den Ecken eines regulären Tetraeders platziert sind, sondern, wie in 4 dargestellt, in einer Raumhälfte liegen. Für diese Art der geometrischen Verzerrung wurde von Wiberg der Begriff "invertierter Tetraeder" geprägt.

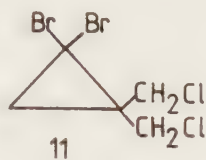
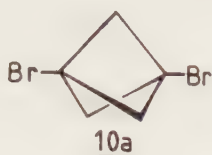


In rascher Folge wurden, begleitet von theoretischen Betrachtungen, weitere Vertreter dieser Substanzklasse synthetisiert, darunter das [2.2.2]Propellan 5⁷⁾, das [2.2.1]Propellan 6⁸⁾, das [4.1.1]Propellan 7⁹⁾ und das [3.1.1]Propellan 8¹⁰⁾.



14 Jahre nach der erfolgreichen Darstellung des ersten Kleinringpropellans wurde der kleinste Vertreter dieser Verbindungsklasse, das [1.1.1]Propellan 9, isoliert, dessen Existenzfähigkeit lange Zeit bezweifelt wurde^{2,11)}. Wiberg¹²⁾ gelang durch Umsetzung des Dibromids 10a mit

t-Butyllithium (t-BuLi) der Ringschluß zum Grundkörper 9a, wobei sich jedoch die 12-stufige Synthesesequenz zum Propellanvorläufer 10a als sehr arbeitsintensiv erwies.



Einen wesentlich einfacheren Zugang zu 9a eröffnete die von Szeimies ¹³⁾ entwickelte Synthese, die ausgehend vom leicht erhältlichen Cyclopropan 11 in einem Reaktionsschritt das [1.1.1]Propellan 9a liefert. Daneben wurde, ausgehend vom Bicyclo[1.1.0]butan 12a, eine Synthese beschrieben, in deren letztem Schritt aus 12b durch Umsetzung mit n-Butyllithium (BuLi) das [1.1.1]Propellan-Derivat 13a hervorgeht.



<u>12</u>	<u>a</u>	<u>b</u>
R ¹	H	Br
R ²	H	CH ₂ Cl



Diese Reaktion basiert auf der Überlegung, daß Bicyclo[1.1.1]pentan 10b und Bicyclo[1.1.0]butan 14a annähernd gleich große Spannungsenergien (66.6 kcal/mol ¹⁴⁾ bzw. 63.9 kcal/mol ¹⁵⁾ besitzten. Dementsprechend war zu erwarten, daß für den Ringschluß zum Propellan, der entweder durch den Aufbau einer Seitenbindung oder durch Bildung der Zentralbindung vollzogen wird, der annähernd gleiche Energiebedarf vonnöten ist.



Mit der Synthese von 9a lieferte Wiberg den Beweis, daß aus energetischer Sicht der Ringschluß vom Bicyclo[1.1.1]pentan zum [1.1.1]Propellan möglich ist und somit auch die Propellanbildung über die Bicyclo[1.1.0]butan-Vorstufe durchführbar sein sollte. Die Darstellung von 13a bestätigte dies.

In jüngster Zeit wurden über diesen Weg auch die Propellane 15a, 16 und 17 synthetisiert ¹⁶⁾.



15a



16



17

Die erste theoretische Untersuchung zum [1.1.1]Propellan stammt aus dem Jahre 1972. Newton und Schulmann ¹⁷⁾ machten darin über das damals noch nicht synthetisierte Molekül in ab-initio-Rechnungen erste grundlegende Aussagen, die in späteren Studien durch aufwendigere Rechenmethoden immer wieder bestätigt wurden.

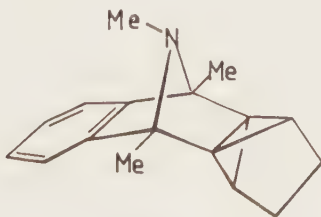
- Das [1.1.1]Propellan 9a liegt im Singulett-Grundzustand vor; der Triplett-Zustand liegt um 2.2 eV höher.
- Die Länge der Zentralbindung berechnet sich zu 1.60 Å und ist damit nur wenig länger als eine normale C-C-Einfachbindung, während sie gegenüber dem Brückenkopf-Abstand von 1.89 Å im Bicyclopentan 10b deutlich verkürzt ist.
- Die Elektronendichteverteilung zwischen den Brückenkopf-Atomen in 9a und 10b ist nahezu identisch. Der Mangel an Elektronendichte entlang der Zentralbindung in 9a deutet darauf hin, daß eine signifikante kovalente Bindung zwischen den Brückenkopf-Atomen fehlt.
- Das HOMO, lokalisiert in der Zentralbindung, setzt sich aus zwei gegeneinander gerichteten $sp^{4.13}$ -Hybrid-

orbitalen zusammen, deren große Orbitallappen nach außen gerichtet sind. Daraus resultiert eine schwache, negative "overlap population" von -0.002, die auf eine nichtbindende Wechselwirkung zwischen den Brückenkopfatomten hinweist.

- e) Auch für die gesamte "overlap population" zwischen den Brückenköpfen wurde ein negativer Wert von -0.25 errechnet, der auf eine nichtbindende oder möglicherweise antibindende Wechselwirkung schließen läßt.

Die aus dem gleichen Jahr stammende Arbeit von Stohrer und Hoffmann ¹⁸⁾ lieferte unter Verwendung von extended-Hückel-Kalkulationen nahezu identische Resultate; das HOMO sollte schwach antibindenden Charakter besitzen, die Zentralbindung wenig länger als eine C-C-Einfachbindung sein. Darüberhinaus machten sie korrekte Vorhersagen über die Stabilität von 9a und dessen Reaktivität gegenüber Säuren und Basen.

Ersten direkten Einblick in die ungewöhnliche Art der Brückenkopfbindung gewährte die von Dunitz ¹⁹⁾ durchgeführte Differenzelektronendichte-Bestimmung am [3.1.1]Propellan 18.



18

Mit einem Bindungsabstand der Brückenkopfatomten von 1.57 Å und einer, entlang der Zentralbindung gemessenen Differenzelektronendichte von nahezu Null, bestätigte sie die Vorhersagen, die Newton und Schulmann bezüglich der Propellanbindung gemacht hatten.

In neueren Arbeiten von Wiberg ²⁰⁾ und Allen ²¹⁾ wurden durch ab-initio-Rechnungen unter Verwendung des 6-31G^x-Basissatzes die Resultate von Newton bestärkt.

Beide kamen zu dem Ergebnis, daß das HOMO von 9a schwach antibindend bzw. nichtbindend ist, und ein erheblicher Mangel an Elektronendichte in der Propellanbindung vorliegt. Allen leitet aus dem Fehlen einer "normalen" C-1 - C-3 - σ -Bindung ab, daß die Propellanbindung als eine Dreizentren-Zweielektronen-Bindung angesehen werden muß, die aus der Überlappung zweier 2p-Orbitale der Brückenkopf-atome und einem sp^2 -Orbital der Methylen-gruppe resultiert (Abb. 1). Er bezeichnet diese Bindung als " σ -überbrückte- π -Bindung".

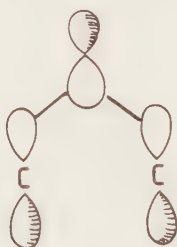


Abb. 1: σ -überbrückte- π -Bindung nach Allen

In jüngster Zeit wurde an dem von Allen vorgeschlagenen Bindungsmodell Kritik geübt. Davidson²²⁾ hält es für willkürlich, den kurzen Abstand der Brückenköpfe durch eine Dreizentren-Elektronenmangel-Bindung zu erklären. Aus seinen RHF-Rechnungen unter Verwendung des 6-31G^x-Basissatzes geht hervor, daß die Elektronendichte im Molekülzentrum von 9a um mindestens 50% größer ist als die des Bicyclopentans 10b. Damit sollte es sich bei der Zentralbindung um eine, wenn auch schwache, so doch normale kovalente Brückenkopf-Brückenkopf-Bindung handeln.

Vor kurzem wiesen Wiberg und Bader²³⁾ auf die Unzulänglichkeit der Aussagen über die Gesamtelektronendichte im [1.1.1]Propellan hin, die bis dato nur unter Berücksichtigung einiger relativ willkürlich ausgewählter besetzter Molekül-Orbitale gemacht wurden. Der zweite Kritikpunkt richtet sich gegen Rückschlüsse, die aus

Differenzelektronen-Bestimmungen gezogen werden, da dabei die rein rechnerisch kalkulierte Ladungsverteilung des Promoleküls einen unerwünscht großen Einfluß auf die ermittelte Deformationsdichte nehmen kann. Unter Zugrundelegung aller besetzten Molekül-Orbitale ergab nun die Berechnung der Gesamtelektronendichte von 9a, daß zwischen den Brückenköpfen des Propellans eine erhebliche Elektronendichte vorhanden ist, die beim Bicyclopentan 10b vollständig fehlt. Wiberg bezeichnet die Propellan-Bindung als "fat bond", wobei ihre Elektronendichte gleichmäßig in den von Zentralbindung und Methylengruppen aufgespannten Dreiecken verteilt ist.

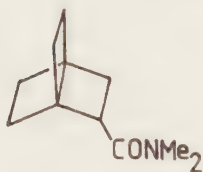
Zum heutigen Zeitpunkt ist die Diskussion um die elektronische Struktur der Propellanbindung bei der Frage angelangt, ob eine normale Bindung oder ein neuer Bindungstyp den Zusammenhalt der Brückenkopf-atome bewirkt. Eine endgültige Klärung des Problems steht noch aus.

Auf Grund der großen Winkelverzerrungen, die in Kleinringpropellanan vorliegen, wurde dieser Verbindungsklasse allzeit eine große Reaktivität vorhergesagt. Dennoch wurden für die verschiedenen Propellane bemerkenswerte Unterschiede registriert, die sich vor allem in ihrer thermischen Stabilität widerspiegeln. So konnten das [2.1.1]Propellan 19²⁴⁾ und das [2.2.1]-Propellan 6⁸⁾ nur in der Matrix bei tiefer Temperatur nachgewiesen werden. Beim Auftauen polymerisierten sie. Demgegenüber erwies sich das [1.1.1]Propellan 9a trotz nahezu gleicher Spannungsenergie als bemerkenswert stabil.

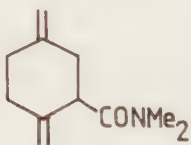


Unter der Voraussetzung, daß die Polymerisation unter homolytischer Spaltung der Zentralbindung erfolgt, machte Wiberg ¹²⁾ die niedrige Dissoziationsenergie der Brückenkopfbindung in 19 und 6 ($\Delta H \approx 30$ kcal/mol bzw. $\Delta H \approx 5$ kcal/mol) für deren rasche radikalische Polymerisation verantwortlich. Demgegenüber muß für die analoge Ringöffnung in 9a eine Energie von 65 kcal/mol aufgebracht werden, in der die hohe Spannung des Bicyclo[1.1.1]pentan-Systems stark zu Buche schlägt. Auch das [4.1.1]Propellan 7 ⁹⁾ und das [3.1.1]Propellan 8 ¹⁰⁾ zeigten sich empfindlich gegenüber radikalischer Polymerisation, konnten aber in Lösung unter Zusatz eines Radikalinhibitors stabilisiert werden.

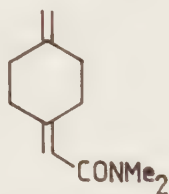
Das weniger gespannte [3.2.1]Propellan 3a erwies sich mit einer Halbwertszeit von 20 Stunden bei 195°C als ausgesprochen stabil gegenüber der radikalischen Polymerisation ²⁵⁾. Im Gegensatz dazu zeichnet sich das zu 3a ringisomere [2.2.2]Propellan 20 durch eine hohe thermische Empfindlichkeit aus. Mit einer Halbwertszeit von 28 Minuten bei 25°C lagert es in ein Gemisch aus 21 und 22 um ⁷⁾.



20



21



22

Die unterschiedliche Reaktivität von 3a und 20 manifestiert sich auch in ihrem Verhalten gegenüber Radikalen und Elektrophilen. Während sich 20 hier als sehr unempfindlich erwies, zeigte 3a eine erhöhte Reaktionsbereitschaft. So reagierte es mit Sauerstoff zum polymeren Peroxid 23; mit Bromtrichlormethan bildete sich in einer Radikalkettenreaktion der Bicyclus 24a und die Addition von Elektrophilen erfolgte spontan unter Öffnung der Zentralbindung. Als Beispiel hierfür sei die Reaktion mit

Eisessig zum Acetat 24b aufgeführt ²⁵⁾.



23



24

<u>24</u>	<u>a</u>	<u>b</u>
R ¹	Br	OAc
R ²	CCl ₃	H

Zusammenfassend können Kleinringpropellane auch weiterhin als eine sehr reaktive Substanzklasse angesehen werden. Eine Abstufung der Reaktivität innerhalb dieser Gruppe hängt unter anderem davon ab, welcher Betrag der Spannungsenergie im Verlauf der Reaktion freigesetzt wird und wie Übergangszustände in konzertierter oder zweistufiger Reaktion stabilisiert werden können. Vor allem in Bezug auf die Reaktion mit Elektrophilen erweisen sich Propellane in denen neben dem Cyclobutanring auch Cyclopropanringe anelliert sind, als reaktiver.

1.2. Problemstellung

Der Schwerpunkt der hier vorliegenden Arbeit lag in der Darstellung substituierter [1.1.1]Propellane. So wurde zunächst in Analogie zu der von Szeimies ¹³⁾ entwickelten Synthese zum [1.1.1]Propellan 9a unter Abänderung der Ausgangsmaterialien versucht, zum substituierten Propellan 9b zu gelangen.



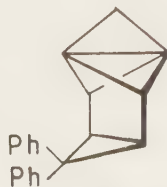
9b



13b



15b



25

Im weiteren sollte untersucht werden, ob die Synthesesequenz zu 13a soweit modifiziert werden kann, daß substituierte [1.1.1]Propellane der Struktur 13b resultieren. Die Reste R waren zunächst variabel gewählt, sollten aber auch hinreichend groß sein, um zu kristallinen Produkten zu gelangen, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Im Hinblick auf diese Messung, die eine relativ starre Struktur des Moleküls erfordert, schien 13b, dessen Trimethylenbrücke konformativ beweglich ist, weniger geeignet als das starre 15b. So sollte auch 15b im Verlauf dieser Arbeit unter Variation der Reste R synthetisiert werden.

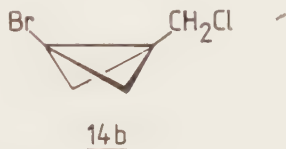
Um weiteren Einblick in die Bindungsverhältnisse der [1.1.1]Propellane zu gewinnen, war auch die Synthese von 25 geplant. In 25 sind die Brückenkopfatome auf Grund der Geometrie des Moleküls anisochron; damit wäre die Ermittlung der ^{13}C - ^{13}C -Kopplungskonstante der Brückenkopfatome möglich, die wie die ^1H - ^{13}C -Kopplungskonstante ein Maß für den s-Charakter der zentralen Propellan-Bindung sein könnte ²⁶⁾.

In jüngster Zeit wurde die Reaktivität von [1.1.1]-Propellanen eingehend untersucht. So zeigte Wiberg ²⁷⁾, daß 9a mit Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Acetaldehyd etc. in einer Radikalketten-Reaktion unter Spaltung der Zentralbindung abreagiert. Des weiteren wurde über die Reaktion mit elektronenarmen Alkenen und Alkinen berichtet ²⁸⁾. In breit angelegten Studien, in denen sich Belzner ¹⁶⁾ mit der Reaktivität von 13a befaßte, wurde auch das thermische Verhalten von 9a, 13a und 15a ²⁹⁾ eingehend untersucht.

Die in dieser Arbeit neu synthetisierten, substituierten Propellane sollten nun ebenfalls hinsichtlich ihrer Reaktivität überprüft werden, wobei die Frage gestellt war, ob und wie die Substituenten auf die Produktbildung Einfluß nehmen.

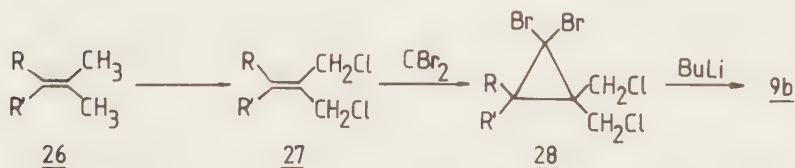
2. Substituierte [1.1.1]Propellane über 1,1-Dibrom- -2,2-dichlormethylcyclopropane

Der Syntheseweg ³⁰⁾, mit dem 1-Brombicyclobutane durch Umsetzung von 1,1-Dibrom-2-chlormethylcyclopropan mit Methyllithium (MeLi) darstellbar sind, eröffnete den Zugang zum [1.1.1]Propellan 9a ¹³⁾ über eine Eintopfreaktion durch Umsetzung des Cyclopropan 11 mit zwei Moläquivalenten BuLi. Im ersten Schritt wird dabei das disubstituierte Bicyclobutan 14b gebildet, das durch nochmaligen Halogen-Metall-Austausch und intramolekularen Ringschluß in 9a übergeht.



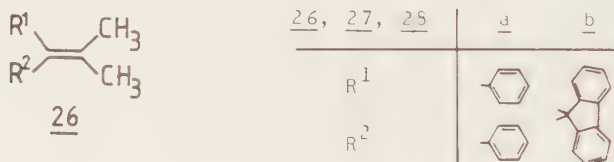
Diese Methode sollte sich auch auf die Darstellung substituierteter [1.1.1]Propellane übertragen lassen. Wie in Schema 1 verdeutlicht, mußte in dieser Reaktionsfolge das zunächst synthetisierte Olefin 26 durch zweimalige Chlorierung der allylischen Methyl-Gruppen in das Dichlorid 27 übergeführt werden. Im nächsten Schritt sollte dann durch Dibromcarben-Addition 28 als Vorstufe zum [1.1.1]Propellan 9b erzeugt werden.

Schema 1:



2.1. Synthese von 26a-b

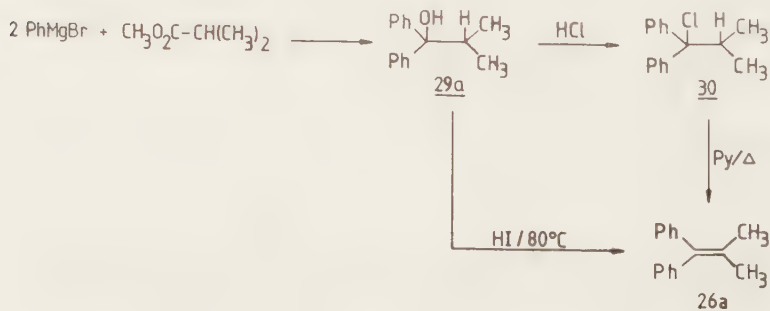
Da 9b für Röntgenstrukturanalysen mit relativ starren Resten R in kristalliner Form anfallen sollte, schienen die Diphenyl- und Fluorenyl-substituierten Olefine 26a-b als Ausgangsmaterialien geeignet.



2.1.1. Grignard-Reaktion zu 26a

Nach der bereits 1928 von Schlenk ³¹⁾ beschriebenen Grignard-Reaktion mit zwei Moläquivalenten Phenylmagnesiumbromid und Isobuttersäure-methylester wurde das Carbinol 29a synthetisiert, das ohne weitere Reinigung, wie in Schema 2 skizziert, in das Olefin 26a überführt wurde.

Schema 2:



Das Carbinol 29a wurde dabei zunächst durch Absättigung der Lösung mit Chlorwasserstoff umgewandelt in 30. Nach Erhitzen in Pyridin konnte unter HCl-Eliminierung 26a

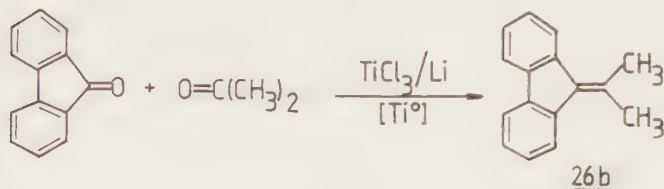
in einer Gesamtausbeute von 52% isoliert werden. Um das langwierige Einleiten von Chlorwasserstoff (13 Stunden bei einem 0.5 Mol-Ansatz) zu umgehen, wurde nach einer anderen Dehydratisierungsmethode gesucht. Erfolgreich war dabei, die Iodwasserstoff(HI)-katalysierte³²⁾ Umwandlung des Carbinols, wobei nach einstündiger Reaktionszeit das Olefin 26a in 67proz. Ausbeute isoliert werden konnte.

2.1.2. Synthese von 26b

Für die Synthese von 26b stehen im Prinzip zwei Darstellungsmethoden zur Auswahl:

Nach McMurry³³⁾ wurde gemäß Schema 3 26b durch reduktive Carbonylkupplung von Fluorenon und Aceton in Gegenwart von Ti^0 synthetisiert und in einer Ausbeute von 48% erhalten.

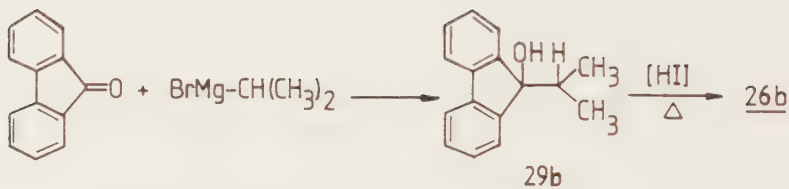
Schema 3:



Nachteil dieser Darstellungsmethode ist, daß für die Herstellung von 850 mg 26b 28 g wasserfreies $TiCl_3$ eingesetzt werden müssen. Da $TiCl_3$ relativ teuer ist, erschien dieser Syntheseweg für größere Ansätze als zu unwirtschaftlich.

Im weiteren wurde 26b über die zu 2.1.1. analoge Grignard-Reaktion aus Isopropylmagnesiumbromid und Fluorenon³⁴⁾ (Schema 4) hergestellt. Das dabei als Zwischenprodukt anfallende Carbinol 29b wurde unter HI-Katalyse dehydratisiert und 26b in einer Gesamtausbeute von 47% erhalten.

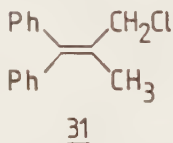
Schema 4:



2.2. Halogenierung von 26a-b

2.2.1. Halogenierung mit N-Chlorsuccinimid (NCS)

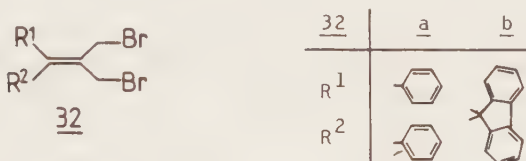
Schwierig erwies sich die zweifache Chlorierung von 26a mit NCS in Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4). So wurde unter Zusatz von Dibenzoylperoxid als Radikalstarter nach 46-stündiger Reaktionszeit bei 80°C ein 1:1-Verhältnis an Dihalogenverbindung 27a und Monochlorierungsprodukt 31 erhalten. Eine Verlängerung der Reaktionszeit führte zur Polymerisation der Produkte.



Um dem vorzeitigen Abbruch der Radikalkettenreaktion entgegenzuwirken, wurde der Versuch unter UV-Bestrahlung wiederholt, wodurch sich die Reaktionszeit jedoch kaum verkürzte. Im Zuge dieser Umsetzung konnte 27a ohne Edukt- und Monochlorierungs-Anteil isoliert werden, war dann aber durch eine Verbindung verunreinigt, die als Folge einer Allyl-Umlagerung oder durch Chlorierung der Doppelbindung, als Nebenprodukt gebildet wurde und die destillativ nicht abgetrennt werden konnte.

2.2.2. Halogenierung mit N-Bromsuccinimid (NBS)

Auf Grund der höheren Reaktivität sollte mit NBS die Dibromierung in kürzerer Reaktionszeit und damit ohne Nebenprodukte ablaufen. Durch Umsetzung von 26a mit zwei Moläquivalenten NBS, Dibenzoylperoxid als Starter und 1.5 Stunden Reaktionszeit bei 80°C konnte die Dibromverbindung 32a in 95% isoliert werden.



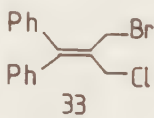
Auch die analoge Umsetzung von 26b erbrachte 32b ohne Nebenprodukte in 45%.

2.2.3. Brom-Chlor-Austausch durch Substitutionsreaktion

Da die Allylhalogenierung nur mit NBS erfolgreich durchzuführen war, mußte in einer nachgeschalteten Reaktion der Austausch Brom gegen Chlor vollzogen werden. Dieser Schritt ist notwendig, da in der letzten Stufe zum Propellan der Halogen-Metall-Austausch selektiv am Cyclopropanring erfolgen muß. Sind die Methylgruppen durch Chlor funktionalisiert, ist diese Selektivität gegeben, da der Brom-Metall-Austausch leichter erfolgt als der Chlor-Metall-Austausch. Im Fall von Brom-substituierten Methylgruppen besteht neben dem gewünschten Brom-Lithium-Austausch trotz der höheren Acidität am Cyclopropanring die Möglichkeit, daß durch den Halogen-Metall-Austausch an einer der Brommethylpositionen über die lithiorganische Zwischenstufe intermolekulare S_N2-Reaktionen ablaufen, die die Ausbeute an Propellan stark schmälern würden.

Die Austauschreaktion wurde zunächst mit Alkalichloriden durchgeführt. Um dabei eine hohe Nukleophilie des Chloridions zu erreichen, wurde die Umsetzung in

Dimethylsulfoxid (DMSO) als polarem aprotischen Lösungsmittel durchgeführt. Deutlichen Einfluß hatte dabei die Größe des Kations auf die Dauer der Reaktionszeit. Bei Verwendung von wasserfreiem Cäsiumchlorid wurde 32a innerhalb von 2 Stunden quantitativ in 27a übergeführt. Bei dem aus finanziellen Gründen eingesetztem KCl waren längere Reaktionszeiten zu erwarten, da KCl in DMSO schlechter löslich ist und somit die Konzentration der Chlorid-Ionen abgesenkt wird. Die Auswirkung auf die Reaktionszeit war jedoch größer als zunächst angenommen. Selbst nach 22 Tagen und einem 10-fachen Überschuß an KCl zeigte das ^1H -NMR- sowie das Massenspektrum, daß Dibrom- (32a), Bromchlor- (33) und Dichlorverbindung (27a) in etwa im Verhältnis 1:1:1 vorlagen.



Um einen schnelleren Ablauf der Reaktion zu erreichen, wurde im weiteren Benzyltrimethylammonium-chlorid eingesetzt, bei dem die bessere Löslichkeit des Ammoniumions eine Konzentrationserhöhung des Anions bewirkt. Umsetzungen von 32a mit fünffachem Überschuß an Benzyltrimethylammonium-chlorid führten nach fünftägiger Reaktionszeit bei Raumtemperatur in 100% zum Brom-Chlor-Austausch. Die analoge Umsetzung von 32b erbrachte nach wäßriger Aufarbeitung und Kristallisation 27b in 91%.

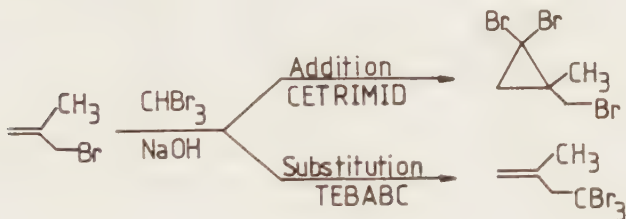
2.3. Dibromcarben-Addition

Von Dehmlow ³⁵⁾ stammen Untersuchungen, in denen reaktionsträge Olefine, d.h. elektronenarme oder sterisch gehinderte Ethylene, unter Phasentransfer-Katalyse über Dichlorcarben-Addition abreagieren. Das dabei aus Chloroform, 50proz. Natronlauge und einer katalytischen Menge an Triethylbenzylammonium-chlorid (TEBAC) erzeug-

te Dichlorcarben addiert sich in guten Ausbeuten an 1,1-Diphenyl- und 1,1,3-Triphenylethylen. Diese Olefine konnten im konventionellen Kalium-tert-butylat/Chloroform-Verfahren ³⁶⁾ nicht in die Dichlorcyclopropane übergeführt werden. Dehmlow beschreibt hier aber auch, daß an 1,1-Dichlor- und 1,1,2-Trichlorethylenen keine Reaktion erzwungen werden konnte.

Neuere Arbeiten von Baird ³⁷⁾ zeigen, daß Dibromcarben-Additionen an Allylbromiden stark abhängig sind vom verwendeten Phasentransfer-Katalysator (PTC). Bei den von Baird (Schema 5) eingesetzten Methyl-substituierten Allylbromiden wurde bei Einsatz von Cetyltrimethylammonium-bromid (CETRIMID) das Dibromcarben-Addukt erhalten. Unter Verwendung von TEBAC isolierte Baird das Substitutionsprodukt.

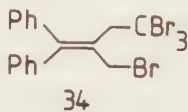
Schema 5:



Sehr selektive Dibromcarben-Additionen wurden beschrieben ³⁸⁾ bei Verwendung von β -Hydroxyethyltrialkylammonium-Ionen als PTC, mit dem auch Allylbromid in 51% cyclopropaniert werden konnte.

Aus den vorangehenden Arbeiten war bereits ersichtlich, daß 27a-b und 32a-b für eine Carben-Addition relativ unreaktive Ethylene darstellen, da zum einen der Aryl-Teil des Moleküls und zum anderen die konformative Anordnung der beiden Halogenmethyl-Gruppen aus sterischen Gründen einen Angriff erschwert. Ein induktiver elektronenziehender Effekt der Halogen-Substituenten dürfte demgegenüber eine untergeordnete Rolle spielen.

Erste Umsetzungen wurden durchgeführt mit 32a. Als PTCs wurden TEBAC, Tetrabutylammonium-chlorid, Benzyl dimethyl-2-hydroxyethylammonium-chlorid und CETRIMID eingesetzt. Die Umsetzungen wurden sowohl bei Raumtemperatur als auch unter leichter Erwärmung (60°C) durchgeführt. In allen Fällen erhielt man neben rückisolierbarem 32a ausschließlich das Substitutionsprodukt 34.

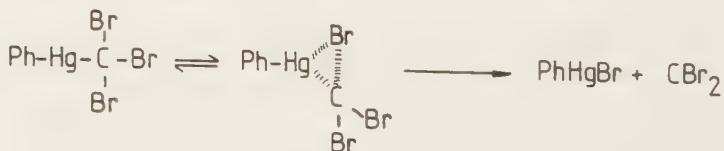


Das Edukt-Produkt-Verhältnis variierte in Abhängigkeit von der Reaktionszeit.

Bei analoger Umsetzung von 27a konnte nach 48-stündiger Reaktion lediglich Ausgangsmaterial rückisoliert werden. Hier scheint durch die schlechtere Austrittsfähigkeit des Chlorids auch die Substitutionsreaktion behindert zu sein. Bei Einsatz von 27b wurde nach 14-stündiger Reaktionszeit nur polymeres Material isoliert.

Nachdem mit den vorliegenden Olefinen die Substitution gegenüber der Addition bevorzugt ablief, sollte eine Carbenquelle gewählt werden, bei der in der Zwischenstufe keine freien CBr_3^- -Ionen auftreten. Zu diesem Zweck wurde nach der Seyferth-Methode Phenyl(tribrommethyl)mercurat³⁹⁾ als Dibromcarben-Vorstufe in Betracht gezogen, das über einen cyclischen Übergangszustand das Carben unter PhHgBr -Abspaltung freisetzt (Schema 6).

Schema 6:



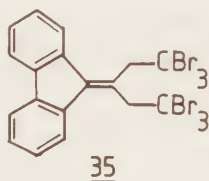
Gegenüber den herkömmlichen Verfahren wurde diese Methode erfolgreich angewendet bei sterisch gehinderten und elektronenarmen Olefinen; sie sollte demzufolge auch mit den Olefinen 27a-b die gewünschten Dibromcarben-Addukte liefern.

Die Umsetzung von 27a mit Phenyltribrommethylquecksilber in Benzol wurde in einer Versuchsreihe unter Variation der Reaktionszeit und Abänderung des Molverhältnisses an Olefin und Quecksilberverbindung untersucht. Nach Abtrennung von stets gebildetem Phenylquecksilberbromid wurde dabei ausschließlich das Edukt 27a rückisoliert. Bei Verlängerung der Reaktionszeit sank der Edukt-Anteil unter gleichzeitiger Bildung von polymeren Anteilen. Ein 15-stündiges Rückflußkochen in Benzol hatte schließlich zur Folge, daß nur noch polymeres Material isoliert wurde. Nach diesen Negativ-Ergebnissen wurden keine weiteren Versuche zur Cyclopropanierung von 27a unternommen.

Vollkommen unerwartete Resultate wurden mit 27b erhalten. Unter stöchiometrischem Einsatz von Phenyltribrommethylquecksilber und 27b führten kurze Reaktionszeiten (2-3 Stunden) zu keiner Umsetzung. Nach fünfständigem Rückflußkochen zeigte das ^1H -NMR-Spektrum neben dem bei $\delta = 4.70$ liegenden Signal, das dem Edukt zuzuordnen war, ein Singulett bei $\delta = 4.60$, dessen Intensität durch Verlängerung der Reaktionszeit auf 10 Stunden zunahm. Diese chemische Verschiebung muß auf eine Chlor-Brom-Substitution zurückgeführt werden, bei der 32b entsteht. Mechanistisch scheint diese Bromierung durch einen nukleophilen Angriff von Phenylquecksilberbromid möglich zu sein, wobei dem relativ schwachen Nukleophil offensichtlich die Allylposition eine Substitution erleichtert.

Obwohl im Hinblick auf die Carbenaddition eine weitere Verlängerung der Reaktionszeit wenig erfolgversprechend erschien, wurde in einem folgenden Ansatz die Reaktion erst nach 17 Stunden abgebrochen. Danach waren im ^1H -NMR-Spektrum die Signale für 27b und 32b verschwunden. Neben einem erhöhten Anteil an polymerem Material

waren zwei Singulettts bei $\delta = 5.00$ und $\delta = 4.29$ sichtbar. Den hochfeldverschobenen Peak bei $\delta = 4.29$ könnte man dem Dibromcarben-Addukt 28b zuordnen, für dessen Chlormethylprotonen eine chemische Verschiebung bei etwa $\delta = 4$ erwartet wurde. Das tieffeldverschobene Signal bei $\delta = 5.00$ ließ eine CBr_3 -Substitution unter Bildung von 35 vermuten.



Über den mechanistischen Ablauf dieser Reaktion kann nur noch spekuliert werden, da bei der thermischen Zersetzung von PhHgCBr_3 freie CBr_3^- -Ionen aus PhHgCBr_3 nicht durchlaufen werden sollen⁴⁰⁾. Die Aufnahme des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums einer Probe direkt aus dem Ansatz lieferte den eindeutigen Hinweis, daß im Zuge der Reaktion Bromoform (Singulett bei $\delta = 6.70$) gebildet wird. Auf welche Weise es entsteht, blieb unklar. Es erklärt jedoch das Auftreten von 35, das in einer Substitutionsreaktion aus der zwischenzeitlich gebildeten Dibromverbindung 32b entstehen kann. Um für die genauere Analyse der Produkte mehr Material zu erhalten, wurde der Ansatz unter gleichen Bedingungen wiederholt; jedoch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des nun vorliegenden Rohöls wies auf eine vollkommen andere Produktverteilung hin. Neben sehr intensiven Signalen zwischen $\delta = 0.8 - 1.5$, die nur zum Teil polymerem Material zuzuordnen waren, trat bei $\delta = 4.05$ ein Dublett auf; das für den Fluorenyl-Rest typische Kopplungsmuster war stark verändert; Signale bei $\delta = 5.00$ und 4.29 waren nur von sehr geringer Intensität, während der Bromoform-Peak deutlich hervortrat.

Auf Grund der schlechten Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wurden keine Versuche mehr unternommen, die Produktbildung aufzuklären, die im Hinblick auf die

Cyclopropanierung nur von zweitrangigem Interesse war, denn es kann mit großer Sicherheit ausgeschlossen werden, daß es sich bei einem dieser Produkte um das Carben-Addukt 28b handelt. Üblicherweise liegen die Reaktionszeiten für die Carben-Addition zwischen 15 Minuten und 2 Stunden, wobei im langsamsten Schritt der Reaktion die Carben-Bildung erfolgt ⁴⁰⁾. In diesem Zeitraum wurde jedoch ausschließlich 27b rückisoliert und es kann angenommen werden, daß das kurzlebige Carben bevorzugt unter Dimerisation abreagiert und für die Addition an die Doppelbindung nicht mehr verfügbar ist. Bei den nach 10-stündiger Reaktion gebildeten Produkten handelt es sich demzufolge um Verbindungen, die aus einer Reaktion von 27b mit PhHgBr und/oder Tetrabromethylen hervorgehen.

Die Propellan-Synthese zu 9b mußte auf dieser Stufe als gescheitert betrachtet werden, da die Reaktivität der Doppelbindung durch die sterische Hinderung sowohl durch die Aryl-Substituenten als auch durch die beiden Halogenmethyl-Gruppen so weit herabgesetzt war, daß ein elektrophiler Angriff des Dibromcarbens nicht mehr erfolgte.

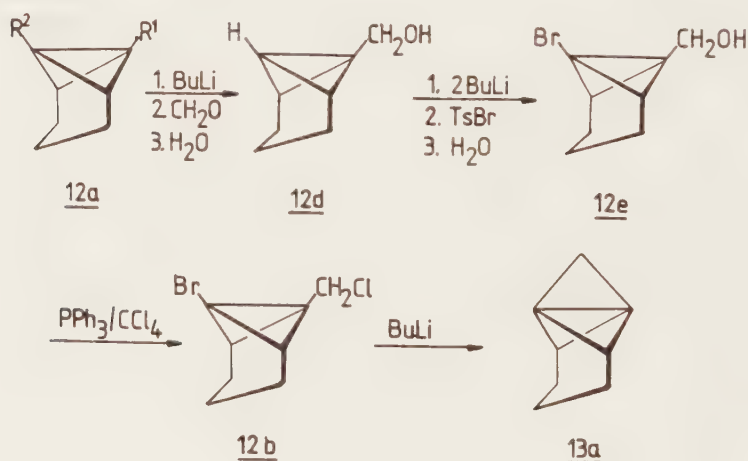
3. Synthese von 8-Alkyltetracyclo[5.1.0.0^{1,6}.0^{2,7}]octanen

Schema 7 gibt den Reaktionsablauf zu 13a in seiner Gesamtheit wieder; auf die einzelnen Sequenzen wird im Verlauf der vorliegenden Arbeit näher eingegangen.

In der Synthese zum überbrückten [1.1.1]Propellan 13a ¹³⁾ bediente man sich zur Einführung von Substituenten in der 1- und 7-Position der hinlänglich bekannten Acidität der Brückenkopfprotonen in Bicyclobutanen ^{26,41)}. So wurde 12a mit BuLi in das Anion 12c übergeführt, aus

dem durch Umsetzung mit Formaldehyd und nach wäßriger Aufarbeitung das Carbinol 12d erhalten wurde. Nochmalige Deprotonierung und anschließende Bromierung mit Tosylbromid (TsBr) ⁴²⁾ lieferte 12e, das mit Tetrachlorkohlenstoff (CCl₄) und Triphenylphosphin (PPh₃) ⁴⁴⁾ in das Dihalogenid 12b übergeführt wurde. Mit BuLi reagierte 12b zum [1.1.1]Propellan 13a ab; die Gesamtausbeute an 13a, bezogen auf 12a, lag bei 25% ¹⁶⁾.

Schema 7:



<u>12</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	<u>e</u>	<u>f</u>
R ¹	H	CH ₂ Cl	Li	CH ₂ OH	CH ₂ OH	CH ₂ Cl
R ²	H	Br	H	H	Br	Li

Bei Übertragung dieser Methode auf das Tricyclohexan-System konnte aus 36a, das zu 13a niedrigere Homologe 15a synthetisiert werden ¹⁶⁾.



36a



15a

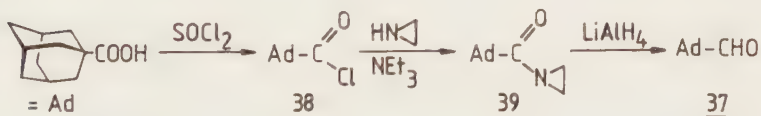
Durch Variation der verwendeten Carbonylverbindungen sollten über die entsprechenden sekundären Carbinole weitere Substituenten in Position 8 bzw. 7 von 13a und 15a einführbar sein. Der Verlauf der Reaktion zu 8-Alkyl-substituierten Propellananen des Typs 13b wurde unter Abänderung der Alkyl-Reste untersucht. Es galt zu überprüfen, inwieweit ein zunehmender Raumbedarf der Alkyl-Reste Einfluß auf die einzelnen Reaktionsschritte nimmt. Dazu mußten zunächst die im Handel nicht erhältlichen Carbonylverbindungen synthetisiert werden.

3.1. Synthese der verwendeten Carbonylverbindungen

3.1.1. 1-Adamantanaldehyd 37

Aus 1-Adamantancarbonsäure (Schema 8) wurde mit Thionylchlorid unter Rückflußkochen das Säurechlorid 38 hergestellt. Anschließend Umsetzung mit Ethylenimin und Triethylamin lieferte das Acylaziridin 39, das nach Brown ⁴⁴⁾ durch partielle Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH_4) in den Aldehyd 37 übergeführt werden konnte. Die Gesamtausbeute betrug hierbei 71%.

Schema 8:

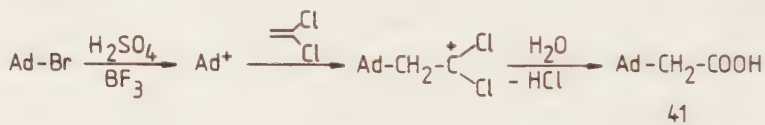


3.1.2. 1-Adamantylacetaldehyd 40

Ausgehend von 1-Adamantylbromid (Schema 9) wurde zunächst durch Umsetzung mit 90proz. Schwefelsäure, BF_3 -Etherat und 1,1-Dichlorethylen die 1-Adamantylacetaldehyd

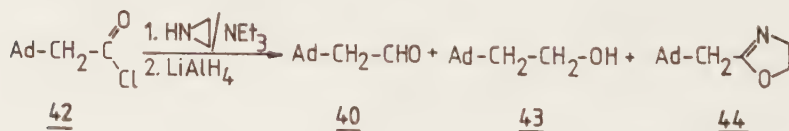
säure 41 in einer Eintopfreaktion hergestellt ⁴⁵⁾. Das hierbei unter BF_3 -Katalyse entstehende 1-Adamantyl-Kation addiert an die Doppelbindung des 1,1-Dichlorethylens, wobei nach Durchlaufen einer kationischen Zwischenstufe und wäßriger Aufarbeitung 41 in 91% isoliert werden konnte.

Schema 9:



Geplant war nun die zu 3.1.1. analoge Umsetzung von 41 über Säurechlorid, Acylaziridin und partielle Reduktion mit LiAlH_4 zum 1-Adamantylacetaldehyd 40. Die Umsetzung des Säurechlorids 42 (Schema 10) mit 0.28 Moläquivalenten LiAlH_4 lieferte jedoch ein Gemisch aus 40, 1-Adamantylethanol 43 und dem Oxazolin 44, das in etwa im Verhältnis 1:3:4 vorlag.

Schema 10:



Um die auf diese Weise auftretenden Trennungsprobleme und Ausbeuteverluste zu umgehen, wurde ein anderer Syntheseweg zu 40 gewählt. Hierzu wurde die Carbonsäure 41 mit LiAlH_4 vollständig zum Alkohol 43 reduziert und 43 schließlich (Schema 11) durch eine Pfitzner-Moffat-Oxidation ^{46,47)} mit Dimethylsulfoxid (DMSO) in Gegenwart von Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) selektiv in 97% zum Aldehyd 40 aufoxidiert ⁴⁸⁾.

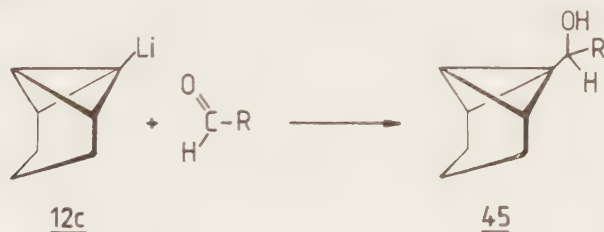
Schema 11:



3.2. Synthese der Alkyl-tricycloheptylcarbinole

Aus 12a wurde mit BuLi/Ether in 48-stündiger Metallierungszeit das Anion 12c erzeugt. Die Synthese der Carbinole 45a-e (Schema 12) erfolgte dann durch Umsetzung von 12c mit Acetaldehyd ⁴⁹⁾, Isobutyraldehyd, Cyclohexanaldehyd, 1-Adamantanaldehyd 37 oder 1-Adamantylacetaldehyd 40 unter nukleophilem Angriff des Anions an der Carbonylgruppe. Nach wäßriger Aufarbeitung und destillativer Reinigung konnten die entsprechenden Alkohole in Ausbeuten von 55-85% isoliert werden.

Schema 12:



In Tab. 1 sind Reaktionsprodukte und Ausbeuten im Vergleich aufgeführt.

Bei 45c-e auftretende Ausbeuteverluste ließen sich auf die bei der destillativen Reinigung höhere thermische Belastung zurückführen.

Tab. 1: Alkyl-tricycloheptylcarbinole 45

Produkt R	<u>45</u> Nr.	Reagens	Ausbeute (%)
CH ₃	<u>a</u>	Acetaldehyd	83
CH(CH ₃) ₂	<u>b</u>	Isobutyraldehyd	85
	<u>c</u>	Cyclohexanaldehyd	65
(1)-Ad	<u>d</u>	1-Adamantanaldehyd	70
CH ₂ -(1)-Ad	<u>e</u>	1-Adamantylacetaldehyd	55

Alle Alkohole 45a-e weisen in der 8-Position ein Asymmetriezentrum auf. Durch dieses Chiralitätszentrum werden die Positionen C-2/C-6 und C-3/C-5 diastereotop und weisen im ¹³C-NMR-Spektrum getrennte Signale auf. Im ¹H-NMR-Spektrum liegen für die nun diastereotopen Protonen 2-H und 6-H ebenfalls getrennte Multipletts mit einem Abstand von $\Delta\delta = 0.13 - 0.23$ ppm vor. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von 45b in Abb. 2a-b mögen dies verdeutlichen.

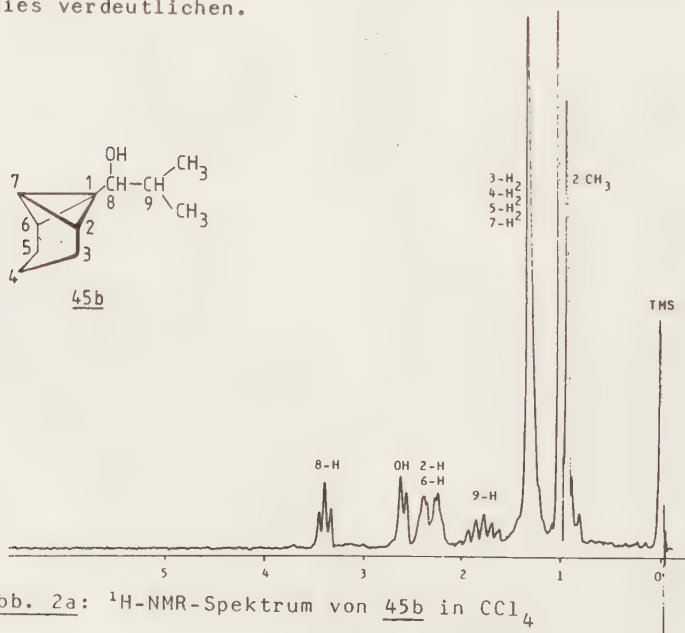


Abb. 2a: ¹H-NMR-Spektrum von 45b in CCl₄

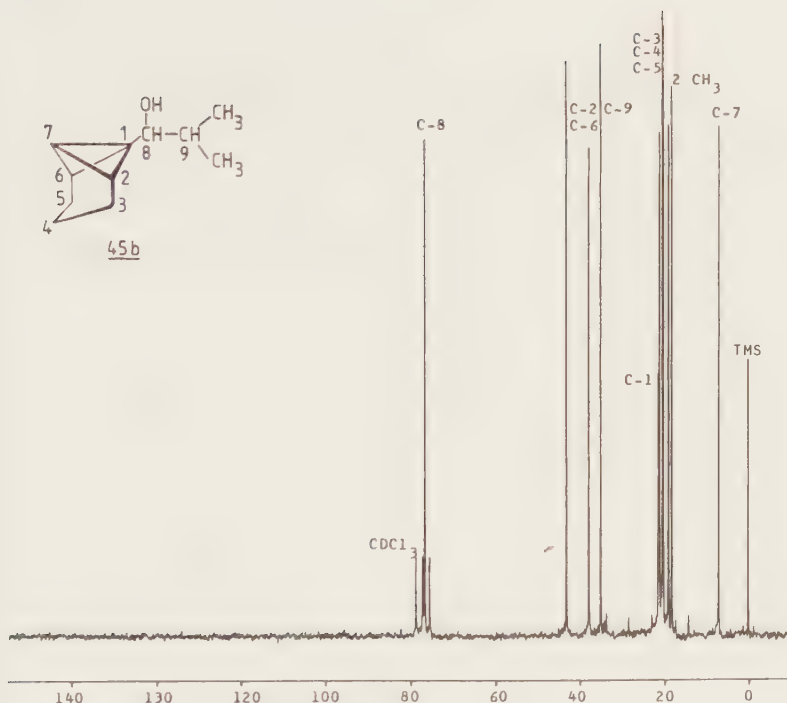
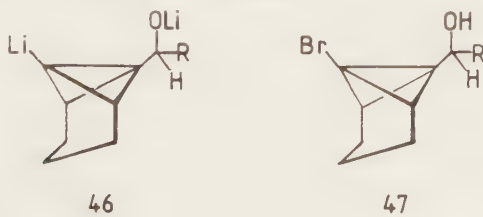


Abb. 2b: ^{13}C -NMR-Spektrum von 45b in CDCl_3

3.3. Bromierung der Alkyl-tricycloheptylcarbinole am zweiten Brückenkopf

Die Tricycloheptylcarbinole 45a-e lieferten mit 2 Mol-äquivalenten BuLi in Ether nach 12-stündiger Metallierungszeit die Dianionen 46a-e.



<u>46, 47</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	<u>e</u>
R	CH_3	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$		(1)-Ad	CH_2 -(1)-Ad
Ausbeute an <u>47</u> (%)	76	84	71	76	32

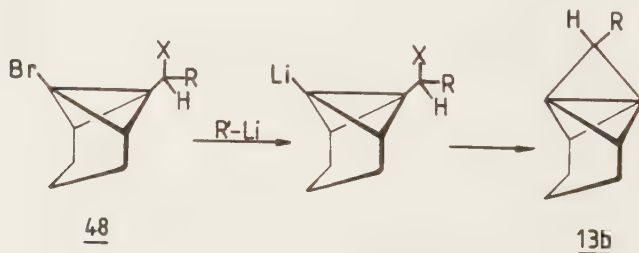
Der Nukleophilie-Unterschied von Carbanion und Alkoholat-ion ermöglicht die selektive Einführung weiterer Substituenten in der 7-Position. Die elektrophile Bromierung der Dianionen 46a-e mit Tosylbromid (TsBr) ⁴²⁾ führte zu 47a-e.

47a-d konnten in passablen Ausbeuten von 75-84% in reiner Form isoliert werden. Problematisch zeigte sich die Aufarbeitung von 47e, das als sehr zähes, dunkelgefärbtes Rohprodukt anfiel. Die zunächst versuchte destillative Reinigung scheiterte, da bei Temperaturen von 150-160°C eine HBr-Abspaltung die Folge hatte, daß sich sowohl Destillationsrückstand als auch Destillat unter schlagartiger Zersetzung schwarz verfärbten. Die Kristallisationsversuche aus Pentan waren erfolgreich, jedoch mit Ausbeuteverlusten verbunden, da es nicht gelang, aus der zunehmend viskoserer Mutterlauge weitere Kristallfraktionen zu isolieren.

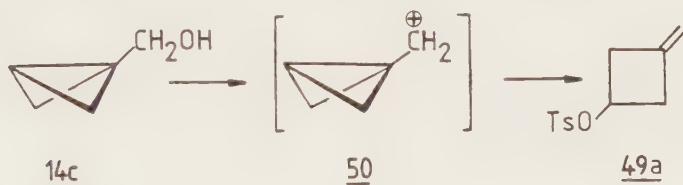
An der Luft und bei Raumtemperatur waren die Bromide stabil und konnten bei 8°C monatelang gelagert werden.

3.4. Substitution der Hydroxyl-Gruppe in 47

Im weiteren Verlauf der Synthese zu 13b sollte in 48 nach Brom-Metall-Austausch im Sinne einer intramolekularen Substitution der Ringschluß zum [1.1.1]Propellan erfolgen.



Vorraussetzung hierfür ist eine gute Abgangsgruppe X; d.h. die Substitution der Hydroxyl-Gruppe gegen leichter austretende Reste, wie Halogene oder Sulfonate war erforderlich. Schwierigkeiten bei dieser Substitution waren voraussehbar, da bereits Versuche von Wiberg⁵⁰⁾ zur Tosylierung des Bicyclobut-1-yl-methanols 14c lediglich das 3-Methylenbicyclobutyl-Tosylat 49a lieferten.



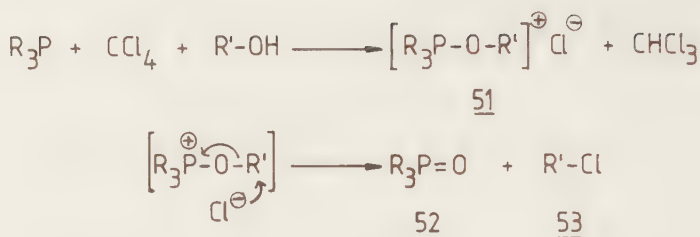
Diese Reaktion, offensichtlich Folge einer raschen Ionisierung von intermediär gebildetem Bicyclobutyl-methyl-tosylat, verläuft über die Bicyclobutylcarbinyl-Kationen-Zwischenstufe 50. Greenberg⁵¹⁾ konnte zeigen, daß das Bicyclobutylcarbinyl-Kation durch Wechselwirkung des leeren p-Orbitals am kationischen Zentrum mit dem HOMO des Bicyclo[1.1.0]butans deutlich stabilisiert ist. Konsequenz dieser Wechselwirkung ist die leichte Öffnung der Zentralbindung zum 3-Methylenbicyclobutyl-Kation.

Durch Einführung von Brom als Elektronenakzeptor in der zweiten Brückenkopfposition war zu erwarten, daß eine Destabilisierung des Bicyclobutylcarbinyl-Kations eine rasche Isomerisierung von Tosylaten oder Chloriden verhindert.

Bei der zunächst durchgeführten Chlorierung kamen nur Verfahren in Frage, die unter sehr milden Bedingungen und unter Säureausschluß die Überführung der Alkohole in Alkylchloride ermöglichen. Bewährt hatte sich für die Chlorierung von 12e¹³⁾ die von Appel⁵²⁾ entwickelte Umwandlung mit Triphenylphosphin (PPh_3) in CCl_4 .

Schema 13 zeigt den vereinfachten, allgemein anerkannten Mechanismus dieser Reaktion.

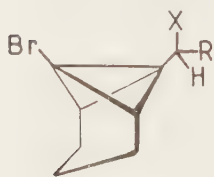
Schema 13:



Das entstehende Phosphoniumchlorid 51 zerfällt dabei unter Rückseitenangriff des Chlorids in Triphenylphosphinoxid 52 und Alkylchlorid 53.

3.4.1. Umsetzung von 47a-e mit dem Appel-Reagens

Durch 8-stündiges Rückflußkochen von 47a mit PPh_3 in CCl_4 konnte 48a nach Abtrennung von Triphenylphosphinoxid und destillativer Reinigung in 70proz. Ausbeute isoliert werden. Das Halogenid erwies sich unter thermischer Belastung als instabil, konnte jedoch in Pentan bei -18°C über längere Zeit gelagert werden.

48

<u>48</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	<u>e</u>
R	CH_3	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$		Ad	$\text{CH}_2\text{-Ad}$
X	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl

Weit weniger vom Erfolg beschieden waren die Umsetzungen der höher substituierten Carbinole. So wurde 48b nur noch mit maximal 25proz. Ausbeute erhalten, wobei das ^1H -NMR-Spektrum durch das Auftreten einer Vielzahl von Signalen im olefinischen Bereich und dem Verlust des Tricycloheptan-Systems deutlich machte, daß die olefinische Isomerisierung dominierte. Die Konstitution dieser Olefine

konnte nicht geklärt werden. Als sicherer Hinweis für das Vorliegen der Chlor-Verbindung wurde das im ^1H -NMR-Spektrum für die 8-Position typische, bei $\delta = 4$ liegende Signal gewertet.

Bei der Umsetzung von 47c mit PPh_3 in siedendem CCl_4 wurde nahezu ausschließlich polymeres und olefinisches Material isoliert. Lediglich ein kleines Signal bei $\delta = 4.1$ (in CCl_4) im ^1H -NMR-Spektrum, zum Dublett aufgespalten, konnte dem 8-H von 48c zugeordnet werden, das demzufolge nur in geringsten Spuren vorlag.

Keinerlei Hinweis auf 48d erbrachte die Umsetzung von 47d. Da natürlich die Adamantyl-Gruppe, als "quasi-Neopentyl"-Rest den nukleophilen Angriff in der 8-Position deutlich erschwert, war zu hoffen, daß der Einschub der CH_2 -Einheit die Chlorierung erleichtert.

Tatsächlich lieferte die Umsetzung von 47e mit $\text{PPh}_3/\text{CCl}_4$ unter 8-stündigem Rückflußkochen neben olefinischem Material nur in Spuren das gewünschte Produkt. Das ^1H -NMR-Spektrum des Rohöls enthielt kleine Peaks bei $\delta = 3.3$ und 4.4 (in CCl_4), wie sie für 2-H, 6-H und 8-H von 48e erwartet wurden. Auch das Massenspektrum wies den Molekülpeak für die Brom-Chlor-Verbindung, mit typischem Isotopenmuster und die entsprechenden Zerfallspeaks in geringer Intensität auf.

In einem nochmaligen Versuch wurde der zeitliche Verlauf der Reaktion durch stündliche Aufnahme eines ^1H -NMR-Spektrums verfolgt. Dabei wurde sichtbar, daß mit der Abnahme der Edukt-Signale, die Peaks bei $\delta = 3.3$ und 4.4 zwar etwas größer wurden, dabei jedoch in erhöhtem Maße auch Signale im olefinischen Bereich auftraten unter gleichzeitigem Verschwinden der Brückensignale bei $\delta = 1.23 - 1.50$. Eine Verkürzung der Reaktionszeit konnte demzufolge die Produktausbeute nicht erhöhen. Auch die Variation des Ansatzes durch Zugabe von Basen, wie NaHCO_3 oder Triethylamin, verbesserten das Ergebnis nicht.

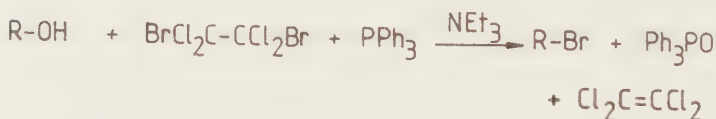
Nachdem offensichtlich bei der Chlorierung mit CCl_4 weder eine Reaktionszeitverkürzung noch Basenzusatz zu besseren Ergebnissen führte, war zu untersuchen, ob bei

einer Umsetzung unter milderer Bedingungen, d.h. bei tieferen Temperaturen, die unerwünschte olefinische Isomerisierung unterdrückt werden kann.

Die von Magid⁵³⁾ beschriebene regio- und stereospezifische Umwandlung von primären und sekundären Alkoholen mit Hexachloraceton/ PPh_3 unter milden Bedingungen wurde auf die Systeme 47a-e angewendet. Durch Austausch von CCl_4 gegen Hexachloraceton konnte bei 0°C gearbeitet und die Reaktionszeit auf zwei Stunden verkürzt werden. Mit dem hierbei nach Aufarbeitung anfallendem Rohöl konnte jedoch nur olefinisches und polymeres Material diagnostiziert werden.

Die Substitution bei noch tieferer Temperatur sollte gemäß Schema 14 mit 1,2-Dibromtetrachlorethan/ PPh_3 ⁵⁴⁾ unter Zusatz von Triethylamin möglich sein.

Schema 14:



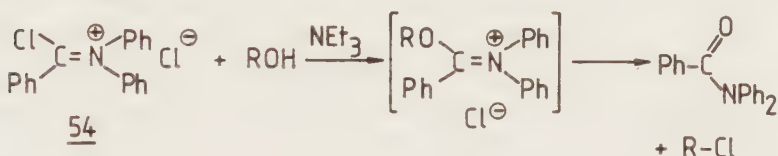
Tatsächlich konnte bei Umsetzung von 47b mit $\text{Br}_2\text{Cl}_4\text{C}_2/\text{PPh}_3/\text{NEt}_3$ in 1,2-Dichlorethan bei -20°C und 5-minütiger Reaktionszeit ein Rohprodukt isoliert werden, das wie das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte, im Vergleich zu früheren Versuchen einen wesentlich höheren Anteil an 48b enthielt. Bei der nachfolgenden Destillation wurde jedoch nur noch olefinisches Material isoliert. Offensichtlich ist hier das Rohprodukt von Verunreinigungen begleitet, die eine Isomerisierung von 48b bei leicht erhöhten Temperaturen katalysieren.

3.4.2. Umsetzung mit N,N-Diphenylchlorophenylmethyleniminiumchlorid 54

Während die Umsetzung mit $\text{PPh}_3/\text{CCl}_4$ bei 47a gut und bei

47b unter Begleitung von Verunreinigungen in präparativ gerade noch vertretbaren Ausbeuten ablief, mußte für die höher substituierten Systeme 47c-e nach einer anderen Methode gesucht werden. Erfolgversprechend schien die von Fujisawa¹ beschriebene Umwandlung von primären und sekundären Alkylalkoholen in Chloride mit N,N-Diphenylchlorphenylmethyleniminiumchlorid 54⁵⁵). Die in Schema 15 aufgezeichnete Reaktion liefert unter milden Bedingungen, bei Raumtemperatur und unter Zusatz von Triethylamin auch mit säurelabilen Verbindungen in einer S_N2-Reaktion die entsprechenden Chloride in hohen Ausbeuten.

Schema 15:



Das Iminiumsalz 54, ein gelber Feststoff, hergestellt durch Umsetzung von N,N-Diphenylbenzamid mit Oxalylchlorid, konnte unter Stickstoff und Lichtausschluß längere Zeit gelagert werden.

Die Umsetzung von 47c mit 54 in Gegenwart von 2.2 Moläquivalenten Triethylamin lieferte nach zweistündiger Reaktionszeit bei Raumtemperatur, wäßriger Aufarbeitung und Ausfällen von entstandenem Diphenylbenzamid mit Hexan ein Rohprodukt, dessen ¹H-NMR-Spektrum bei δ = 4.0 ein Dublett für die 8-Position und die typischen Flankensignale bei δ = 2.55 und δ = 2.90 aufwies. Diese Daten waren ein sicherer Hinweis, daß die Umwandlung zu 48c abgelaufen ist. Edukt-Signale waren verschwunden und auch der Anteil an olefinischem Material war überraschend gering. Nach weiterer destillativer Reinigung konnte 48c, wenn auch nicht vollständig von Verunreinigungen befreit, in 56% Ausbeute isoliert werden.

Bei der Umsetzung von 47d mit 54 zeigte das ¹H-NMR-

-Spektrum des rotbraunen Reaktionsrückstandes neben geringen Spuren an Edukt nur Signale, die auf polymeres Material schließen lassen. Die Adamantyl-Gruppe erwies sich als zu sperriger Rest für eine nukleophile Substitution.

Auch die Umsetzung mit 47e führte nicht zum gewünschten Produkt. So zeigte das ^1H -NMR-Spektrum des Rohprodukts im wesentlichen Signale, die auf polymeres Material schließen lassen, wobei das Adamantyl-Gerüst vorhanden war, während die für das Tricycloheptan typischen Peaks fehlten. Winzige Signale, die gegenüber dem Edukt tieffeld-verschoben erschienen, konnten dem gewünschten Produkt 48e zugeordnet werden. Weitere Reinigungsversuche erschienen jedoch auf Grund der geringen Intensität der Signale sinnlos.

Zusammenfassend kann man sagen, daß der Hydroxyl-Chlor-Austausch mit steigender Alkylsubstitution schwieriger wird, wobei offensichtlich durch die verlangsamte nukleophile Substitution eine unspezifische olefinische Isomerisierung des Tricycloheptan-Systems nicht mehr unterdrückt werden kann.

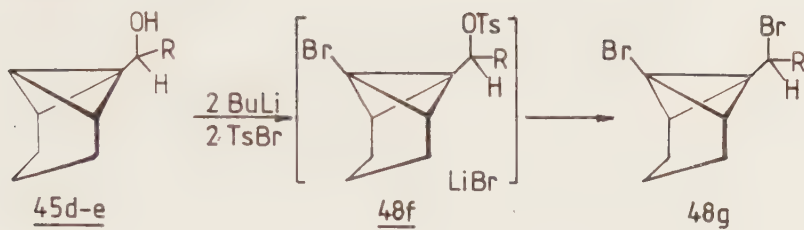
3.4.3. Weitere Versuche, Abgangsgruppen in 47d-e einzuführen

Nachdem eine Überführung von 47d-e in die Chloride nicht erfolgreich war, wurde versucht, die entsprechenden Tosylate durch Umsetzung mit Tosylbromid in Gegenwart von Pyridin zu erzeugen. Nach wäßriger Aufarbeitung konnte nur polymeres Material isoliert werden.

Auch die Einführung der Mesylat-Gruppe ⁵⁶⁾ gelang nicht. Im ^1H -NMR-Spektrum fehlten die für das Produkt erwarteten spezifischen Signale.

Schließlich wurde versucht, eine Dibromierung der Carbinole 45d-e durch Umsetzung mit 2 Moläquivalenten BuLi und 2 Moläquivalenten Tosylbromid in einer einstufigen Reaktion durchzuführen ⁵⁷⁾.

Schema 16:



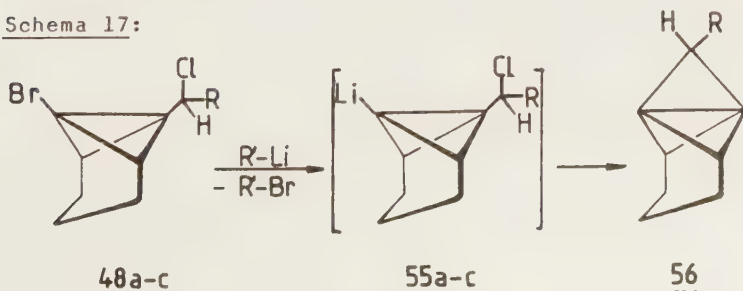
Dabei sollte nach Schema 16 das intermediär auftretende Tosylat 48f mit LiBr unter nukleophilem Austausch ⁵⁸⁾ die Dibromverbindung 48g ergeben. Aber auch hier wurde nach Aufarbeitung im Reaktionsrückstand ausschließlich polymeres Material erhalten.

Nachdem alle Versuche scheiterten, an höher substituierten Alkylcarbinolen durch nukleophile Substitution leicht austretende Abgangsgruppen einzuführen, mußte die Idee aufgegeben werden, auf diese Weise zu den entsprechend substituierten Propellananen zu gelangen.

3.5. Überführung von 48a-c in 8-Alkyltetracyclo-[5.1.0.0^{1,6}.0^{2,7}]oktane

Analog zur Synthese von 13a sollte sich, wie in Schema 17 skizziert, durch Umsetzung von 48a-c mit metallorganischen Reagenzien der Brom-Lithium-Austausch zu 55a-c vollziehen und danach der Ringschluß zu den [1.1.1]Propellananen 56a-c erfolgen.

Schema 17:





56

<u>56</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>
R	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	

Bereits Belzner ¹⁶⁾ zeigte, daß bei der Reaktion von 12f zu 13a ein Arbeiten nach dem Verdünnungsprinzip nicht erforderlich ist. Offensichtlich verläuft der intramolekulare Ringschluß des Anions 12f deutlich bevorzugt gegenüber einer intermolekularen Reaktion, die bei höheren Konzentrationen unweigerlich zur Polymerisation führen würde. Aus dieser Untersuchung ging weiter hervor, daß statt der Base BuLi salzhaltiges Methyllithium (MeLi) für den Brom-Metall-Austausch eingesetzt werden kann. Dies ist von Vorteil, da das im Zuge der Reaktion entstehende Methylbromid wesentlich leichter abtrennbar ist als Butylbromid. Die Verwendbarkeit von MeLi konnte nicht als Selbstverständlichkeit angenommen werden, da der Halogen-Metall-Austausch eine reversible Reaktion darstellt, dessen Gleichgewichtslage durch die thermodynamische Stabilität der Carbanionen bestimmt wird. Frühe Arbeiten von Closs zeigten jedoch, daß 12a mit MeLi in Ether vollständig zu 12c lithiiert wird ⁵⁹⁾. Bei der Reaktion von 12b mit MeLi sorgt zudem der nachgeschaltete irreversible Ringschluß zum Propellan 13a dafür, daß das Anion 12f quantitativ gebildet wird.

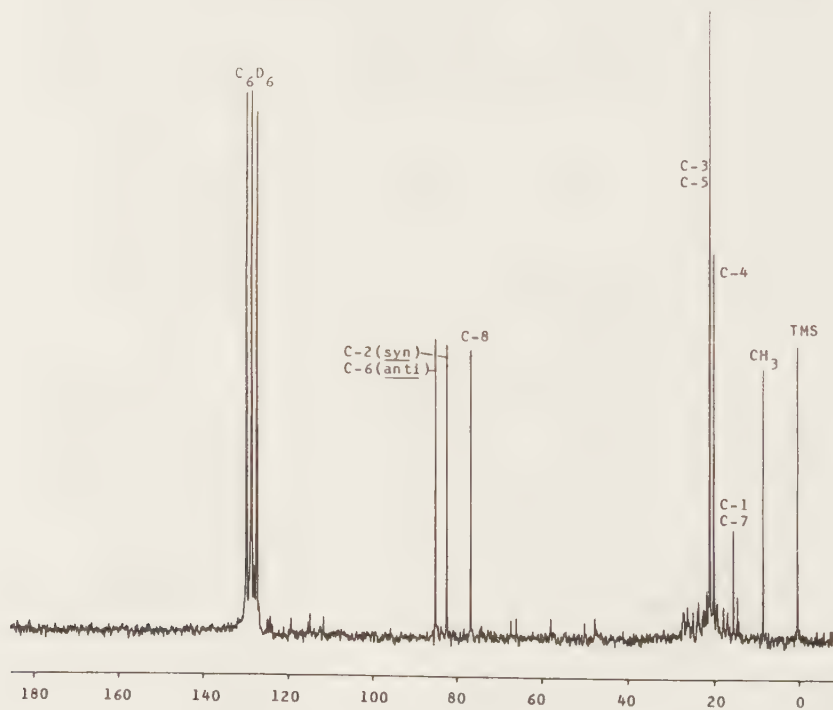
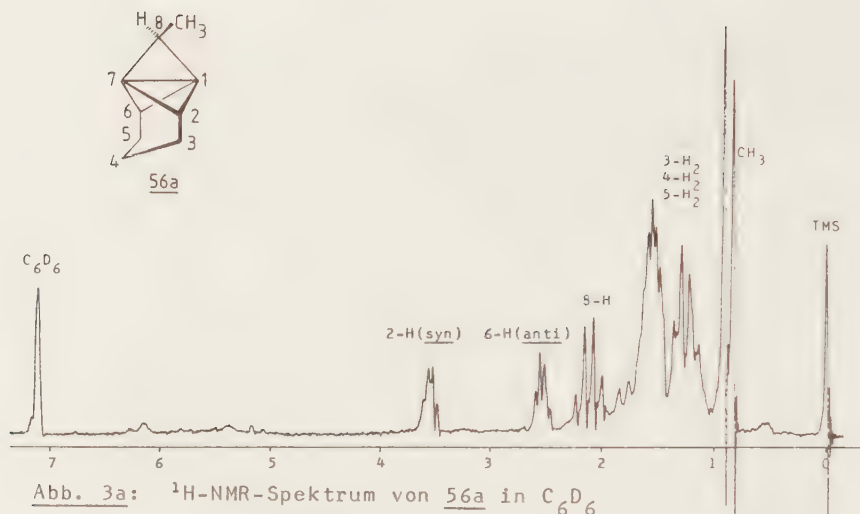
Mit diesem Hintergrundwissen führte die Umsetzung von 48a-c mit MeLi in Ether nach wäßriger Aufarbeitung und destillativer Reinigung zu den Alkyl-substituierten [1.1.1]Propellanen 56a-c. Sie wurden in Ausbeuten von 60-70% isoliert.

56a-c konnten unter Stickstoff bei -18°C kurze Zeit gelagert werden. Nach zwei Tagen war an einer Eintrübung der ursprünglich klaren Flüssigkeit erkennbar, daß eine Polymerisation unter diesen Bedingungen nicht

unterdrückt werden kann. Längere Lagerzeiten konnten bei -78°C erreicht werden oder durch Verdünnen der Reinstoffen, wobei sorgfältig entgaste Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Pentan, als Lösungsmittel verwendet wurden. Glasgeräte, die bei der Synthese, Aufbewahrung und Umsetzung der Propellane zum Einsatz kamen, wurden durch Spülen mit verdünntem Ammoniak vorbehandelt und so von elektrophilen Verunreinigungen befreit.

Gegenüber 13a scheint die Stabilität der Alkyl-substituierten Propellane 56a-c wesentlich geringer zu sein. Während 13a ⁴⁹⁾, gelöst in Hexadeuterobenzol (C_6D_6), längere Zeit unbeschadet übersteht, zeigte das ^1H -NMR-Spektrum einer Probe von 56a in C_6D_6 nach 4 Tagen bei Raumtemperatur die vollständige Isomerisierung des Propellans. Auch die gegenüber 13a stärkere Polymerisationstendenz ist mit dieser Beobachtung in Einklang. Nicht eindeutig war hingegen, ob die erhöhte Instabilität von 56a-c auf eine größere thermische Empfindlichkeit oder auf eine größere Neigung zur elektrophil katalysierten Umlagerung zurückzuführen ist. Die Erkenntnisse über die Reaktivität von 56a (siehe Kap. 13.2.), die im Verlauf dieser Arbeit gewonnen wurden, sprechen jedoch dafür, daß die Alkyl-substituierten Propellane vor allem gegenüber Elektrophilen eine große Reaktionsbereitschaft aufweisen.

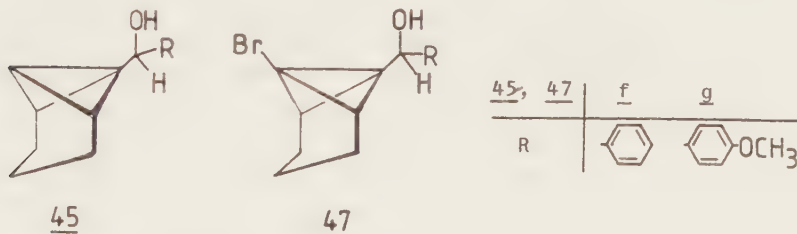
56a-c konnten anhand ihrer spektroskopischen Daten einwandfrei identifiziert werden (siehe Kap. 9.1.). Die Abb. 3a-b zeigen die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von 56a. In ihnen ist deutlich der Einfluß der Alkyl-Substitution sichtbar. Für die Flanken-Positionen ist die magnetische Äquivalenz aufgehoben, dementsprechend weisen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren für die Position 2 und 6 zwei Signale auf. Im ^1H -NMR-Spektrum besitzen sie einen Abstand von $\Delta\delta = 1.0 \text{ ppm}$.



4. Synthese von 8-Aryltetracyclo[5.1.0.0^{1,6}.0^{2,7}]octanen

Nachdem sich bei der Synthese der 8-Alkyl-substituierten [1.1.1]Propellane 56 der nukleophile Austausch der Hydroxyl-Gruppe in 47 gegen Chlor vor allem bei sperrigen Resten als unüberwindbare Schwierigkeit herausstellte, lag der Gedanke nahe, daß bei Aryl-substituierten Carbinolen die nukleophile Substitution erleichtert sein sollte.

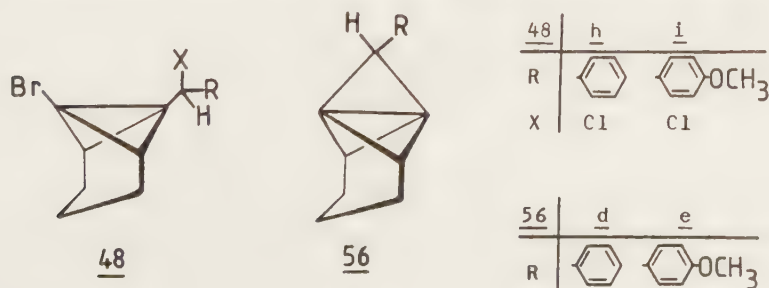
Dieser Idee folgend, wurden durch Umsetzung von 12c mit Benzaldehyd und Anisaldehyd die Arylcarbinole 45f-g in Ausbeuten von 65-75% synthetisiert.



Die weitere Reaktion von 45f-g mit 2 Moläquiv. BuLi und Tosylbromid lieferte problemlos die Bromcarbinole 47f-g.

4.1. Hydroxyl-Halogen-Austausch in 47f-g

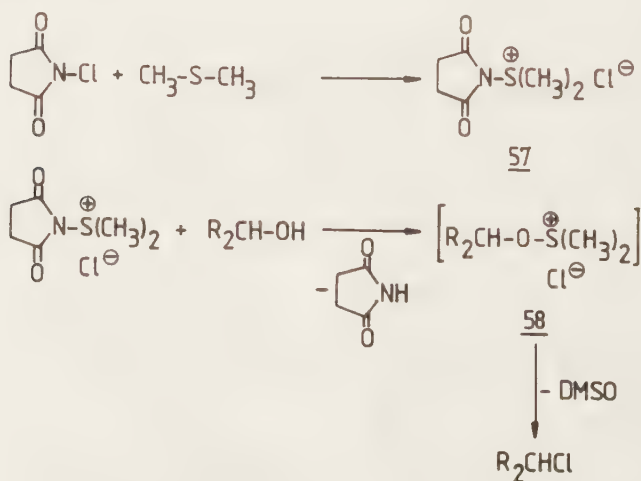
Nun erfolgten Substitutionsversuche, die zu 48h-i führen sollten, aus denen nach weiterer Umsetzung mit MeLi die Phenyl-substituierten Propellane 56d-e zugänglich wären.



Wenig erfolgversprechend zeigten sich zunächst die ersten Reaktionen von 47f-g mit $\text{PPh}_3/\text{CCl}_4$ unter 8-stündigem Rückflußkochen. Das ^1H -NMR-Spektrum ließ erkennen, daß die für das Tricycloheptan-System charakteristischen Biegel- und Flankensignale fehlten. Neben einer Unmenge kleinerer Signale im Bereich von $\delta = 4 - 6$ trat lediglich ein Singulett bei $\delta = 6.37$ (47f), bzw. $\delta = 6.32$ (47g) (in CCl_4) deutlich zum Vorschein. Es wurde, wie bereits bei den Alkylcarbinolen, eine unspezifische olefinische Isomerisierung angenommen.

Auf der Suche nach Substitutionsmethoden, die unter mildereren Bedingungen ablaufen, schien eine von Corey⁶⁰⁾ entwickelte Umwandlung allylischer und benzyllischer Alkohole in Halogenide erfolgversprechend. Hierbei (Schema 18) wird zunächst durch Umsetzung von NCS mit Dimethylsulfid in Methylenechlorid das Sulfoniumsalz 57 gebildet. Durch Zugabe eines primären oder sekundären Alkohols bei -25°C erfolgt über ein intermediär entstehendes Sulfoxoniumsalz 58 unter Abspaltung von Dimethylsulfoxid die Bildung des Halogenids.

Schema 18:



Bei Durchführung der Reaktion mit den Carbinolen 47f-g zeigte das ^1H -NMR-Spektrum wiederum den Verlust des Tricycloheptan-Gerüsts an. Neben Signalen zwischen $\delta = 4$ und 6 , die jetzt geringere Intensität besaßen als bei der Umsetzung mit $\text{PPh}_3/\text{CCl}_4$, trat abermals das Singulett bei $\delta = 6.3$ deutlich zum Vorschein. Durch Destillation konnte jedoch keine Reinigung erzielt werden.

Nachdem bei der Reaktion von 47f-g mit Halogenierungsmitteln die Isomerisierung offensichtlich nicht vollständig unspezifisch ablief, wurden in einem letzten Versuch durch Umsetzung von 47f mit Dibromtetrachlorethan und PPh_3 bei -30°C Hinweise auf das Isomerisierungsprodukt erhalten. Nun zeigte das ^1H -NMR-Spektrum (siehe Abb. 4a) des Rohprodukts praktisch keine Signale mehr im Bereich von $\delta = 4 - 6$. Deutlich an Intensität gewonnen hatte das Singulett bei $\delta = 6.4$. Statt des relativ scharfen Peaks für den Tricycloheptan-Bügel war ein breites Multiplett mit $\delta = 1.35 - 2.50$ vorhanden. Die Multipletts der Flankenpositionen bei $\delta = 2.5$ und $\delta = 2.8$ waren verschwunden. Stattdessen waren zwei tieffeld-verschobene Signale bei $\delta = 3.4$ und $\delta = 3.7$ vorhanden. Auf Grund der Charakteristik der Signale wurde angenommen, daß nach selektiver Öffnung der Zentralbindung ein 7-Benzylidenbicyclo[3.1.1]heptan-System vorlag.

Nach Destillation konnte die Substanz in reiner Form als farbloser Feststoff in 29proz. Ausbeute isoliert werden. Die ^{13}C -NMR-Daten (siehe Abb. 4b) und das Massenspektrum identifizierten die Verbindung als 6,6-Dibrom-7-benzylidenbicyclo[3.1.1]heptan 59a.



59a

Die Abb. 4a-b zeigen die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von 59a.

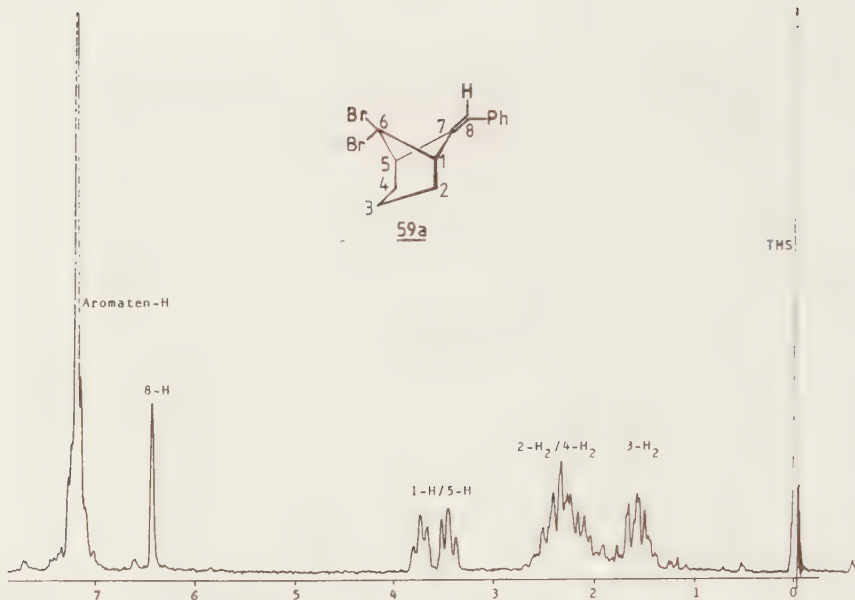


Abb. 4a: ^1H -NMR-Spektrum von **59a** in CDCl_3

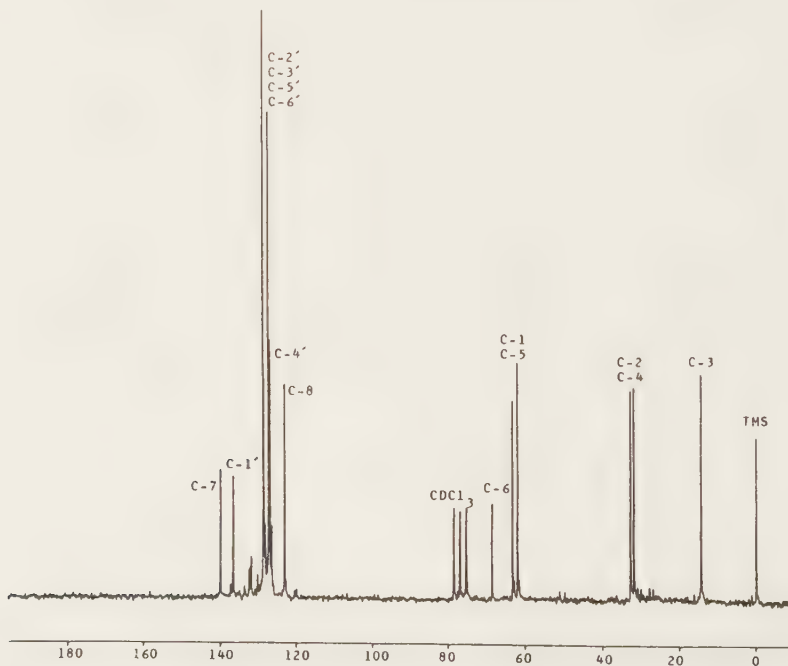
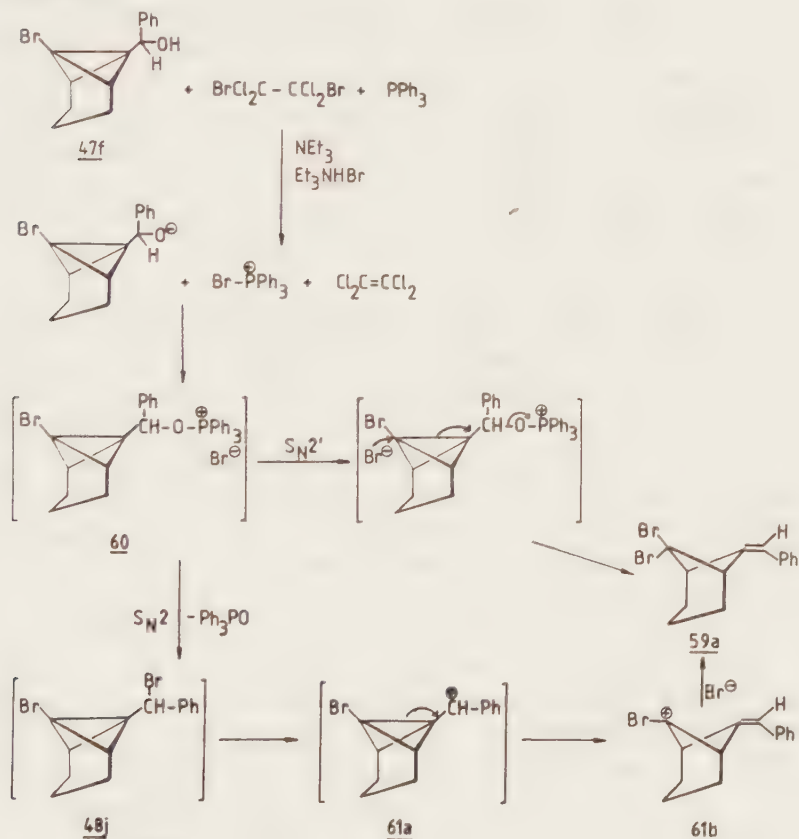


Abb. 4b: ^{13}C -NMR-Spektrum von **59a** in CDCl_3

Im mechanistischen Ablauf der Reaktion (Schema 19) erfolgt zunächst in Analogie zur Appel-Reaktion die Bildung von Ph_3PBr^+ aus Triphenylphosphin und 1,2-Dibromtetrachlorethan. Dabei erlaubt die leichte Abspaltung von $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2/\text{Br}^-$ aus Halogenethan eine Absenkung der Reaktionstemperatur auf -30°C .

Schema 19:

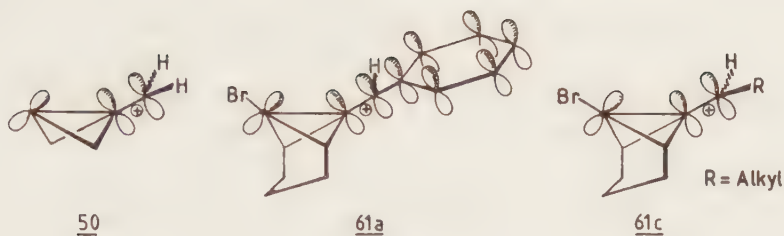


Dem unter Angriff von Ph_3PBr^+ am Alkohol 47f gebildeten Phosphoniumbromid 60 stehen im weiteren Verlauf zwei Reaktionswege offen. Zum einen besteht die Möglichkeit,

daß in einer S_N2' -Reaktion, unter Rückseitenangriff des Bromid-Ions in der 7-Position und Abspaltung von Triphenylphosphinoxid auf direktem Weg das 6,6-Dibrom-7-phenylmethylenbicyclo[3.1.1]heptan 59a entsteht. Wenn die Reaktion über einen S_N2 -Mechanismus abläuft, muß 48j als Zwischenprodukt auftreten. Möglich ist dann unter Abspaltung des Bromid-Ions die Bildung des Bicyclobutylcarbinyl-Kations 61a, das unter Öffnung der Zentralbindung in 61b übergeht und mit Br^- 59a liefert.

Der Versuch, den zeitlichen Verlauf der Reaktion 1H -NMR-spektroskopisch zu verfolgen, erbrachte keinerlei Hinweise, die die zwischenzeitliche Existenz von 60 oder 48j belegen. Für 48j war zu erwarten, daß die chemische Verschiebung der Signale gegenüber 47f sehr gering sein sollte, wobei kleine Shifts auch durch Variation des Lösungsmittels und Zusatz der Reagenzien auftreten konnten.

Mehrere Gründe sprechen jedoch dafür, daß die Reaktion über die Bicyclobutylcarbinyl-Kationen-Zwischenstufe 61a abläuft. Wie bereits erwähnt, isolierte Wiberg ⁵⁰⁾ aus Bicyclobut-1-ylmethanol 14c bei Tosylierungsversuchen über intermediär gebildetes 1-Bicyclobutylcarbinyl-Kation 50 das 3-Methylencyclobutyltosylat 49a. Seine Stabilisierung ⁵¹⁾ erfährt das Kation in der ekliptischen Konformation 50 durch die Wechselwirkung des leeren p-Orbitals der exocyclischen Methylengruppe mit dem obersten besetzten Orbital (HOMO) des Bicyclobutan-Gerüsts. Es ist zwischen C-1 und C-3 des Bicyclo[1.1.0]butans lokalisiert und basiert auf der Wechselwirkung zweier nahezu reiner 2p-Kohlenstofforbitale. Die Orbitalachsen stehen jedoch nicht, wie im Ethylen, parallel zueinander, sondern bilden eine "bent bond", die um 30.8° aus der Kernverbindungsachse gebogen ist ⁶¹⁾. Auf Grund dieser geometrischen Verhältnisse ist eine Wechselwirkung von HOMO-Bicyclobutan und leerem p-Orbital am kationischen Zentrum ideal erfüllt. Dies erklärt die rasche Ringöffnung von 50 zum 3-Methylencyclobutyl-Kation.



Die ursprüngliche Idee, daß Brom am zweiten Brückenkopf als Elektronenakzeptor ebenfalls mit dem HOMO des Bicyclobutans in Wechselwirkung tritt und dadurch die Stabilität des Bicyclobutylcarbinyl-Kations geschwächt wird, war im Falle der Alkyl-substituierten Chloride zutreffend. Die Destabilisierung des Kations 61c bewirkte, daß durch Erniedrigung der Ionisationstendenz die Chloride 48a-c erhalten wurden.

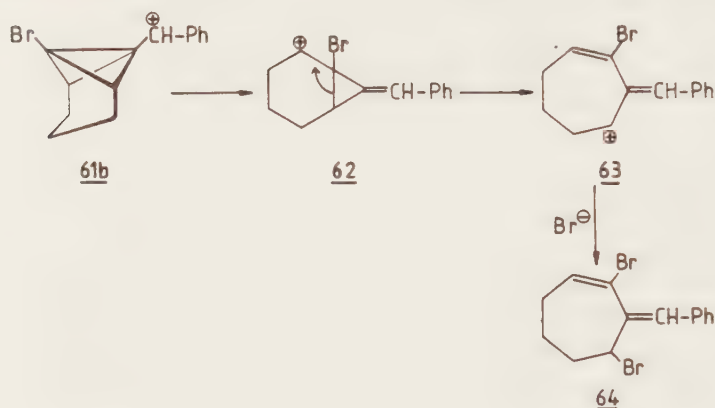
Bei der Umsetzung der nun vorliegenden Phenylcarbinole konnten die Chloride (Bromide) nicht mehr isoliert werden. Für das Kation 61a tritt durch Konjugation mit der Phenyl-Gruppe eine weitere Stabilisierung ein: die zusätzliche Wechselwirkung des leeren p-Orbitals am kationischen Zentrum mit den π -Elektronen des Aromaten. Dadurch wird der destabilisierende Einfluß des Brom-Substituenten kompensiert; das Kation besitzt eine gewisse Lebensdauer und geht schließlich unter Spaltung der Zentralbindung in 61b über, das sich mit Bromid absättigt.

Die experimentellen Erfahrungen ließen jedoch erkennen, daß die selektive Bildung des exo-Methylenbornan-Systems nur erfolgt, wenn eine Reaktionstemperatur im Bereich von -30 bis -10°C eingehalten wird. Bei höheren Temperaturen wurde stets auch die Bildung weiterer Isomeren beobachtet, die jedoch von 59a nicht abgetrennt werden konnten und deren Konstitution ungeklärt blieb. Denkbar ist neben der Spaltung der Zentralbindung auch eine Öffnung der Seitenbindung zu 64.

Wie in Schema 20 gezeigt, kann das primär gebildete Kation 62 durch Öffnung der Cyclopropan-Bindung in 63 über-

gehen, aus dem durch Absättigung mit Bromid 64 entsteht.

Schema 20:



Aus energetischer Sicht ist die Cyclopropylcarbinyl-Homoallyl-Umlagerung von 62 zu 63 als durchaus günstig zu bewerten. Unter dem Verlust der Cyclopropan-Spannungsenergie stellt sie eine typische Stabilisierung von Cyclopropylcarbinyl-Derivaten dar (62).

4.2. "Carben-Weg" zum 8-Phenyltetracyclo[5.1.0.0^{1,6}.0^{2,7}]-octan

Die intramolekulare Addition von Carbenen an Doppelbindungen wurde bereits zur Synthese von Kleinringpropellannen angewendet. So konnten über die Cycloaddition von Allylcarbenen [3.1.1]- und [4.1.1]Propellane ^{9, 63)} hergestellt werden.

Bei Übertragung der Reaktionssequenz auf die Darstellung des [1.1.1]Propellans 9a müßte die intramolekulare Cycloaddition über das 3-Methylen-cyclobutyliden 65 ablaufen.



65



66



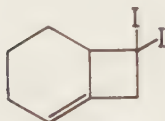
67



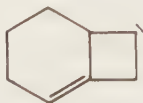
49b

Bekannt ist, daß Cyclobutylidene normalerweise unter Ringkontraktion zu Methylencyclopropanen oder unter 1,2-Wasserstoffverschiebung in Cyclobutene umlagern ⁶⁴⁾. Für 65 wäre deshalb auch die Bildung von Dimethylencyclopropan 66 und Methylencyclobuten 67 denkbar. Erst in jüngster Zeit konnte die Frage, welcher Reaktionsweg von 65 beschritten wird, beantwortet werden; die Reaktion des Methylencyclobutans 49b mit MeLi erbrachte in 79proz. Ausbeute das Propellan 9a ⁶⁵⁾.

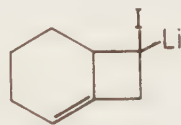
Weiteren Aufschluß über das Verhalten von Allylcarbenen lieferte auch Belzner ¹⁶⁾. Durch Umsetzung von Diiodbicyclo[4.2.0]oct-1-en 68a mit MeLi bei -30°C konnte er das Propellan 13a in 30proz. Ausbeute isolieren. Damit bestand Klarheit darüber, daß das zwischenzeitlich gebildete Carben 69a (bzw. Carbenoid 68b) unter intramolekularer Cycloaddition abreagiert.



68a



69a

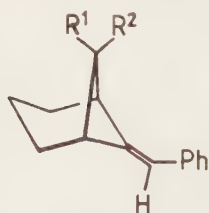


68b

Produkte, die als Folge einer Ringkontraktion oder einer 1,2-Wasserstoff-Wanderung auftreten könnten, wurden nicht gefunden. Der präparative Wert der Synthese von 13a aus 68a war begrenzt, da das Diiodid 68a aus der Umsetzung von 13a mit Iod hervorging. Sie eröffnete jedoch einen neuen Weg zur Darstellung neuer [1.1.1]Propellane.

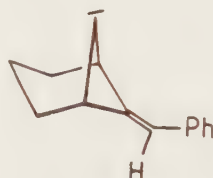
Die Möglichkeit zur intramolekularen Cyclisierung von Allylcarbenen konnte auf 59a übertragen werden. Durch

Umsetzung mit MeLi in Ether bei -20°C erfolgte über das Carbenoid 59b bzw. 59c oder das Carben 70a der zweifache Ringschluß zum Propellan 56d.



59

<u>59</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>
R^1	Br	Li	Br
R^2	Br	Br	Li



70a

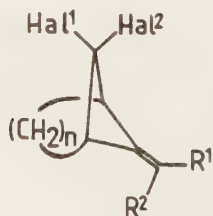
56d konnte nach destillativer Reinigung in 35% Ausbeute isoliert werden. Hinweise auf definierte Nebenprodukte gab es bei der Aufarbeitung nicht. Im Rückstand verblieb polymeres Material.



56d

5. Synthese von 7-Aryltetracyclo[4.1.0.0^{1,5}.0^{2,6}]heptanen

Nachdem sich die Darstellung von 56d über die Carben-Reaktion als sehr erfolgreich erwiesen hatte, war zu überlegen, durch welche Variation die Synthese des Carben-Vorläufers 59 effizienter gestaltet werden kann.



59

$\text{R}^1 = \text{H, Aryl}$ $\text{Hal}^1 = \text{Br}$
 $\text{R}^2 = \text{Aryl}$ $\text{Hal}^2 = \text{Br, Cl}$
 $n = 2, 3$

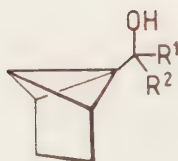
Wie bereits erwähnt, bereitete die Darstellung von 59a größere Schwierigkeiten. Vor allem die hohe thermische Empfindlichkeit während des Ablaufs der Reaktion beeinträchtigte die Produktbildung stark. So führte die Umsetzung bei Temperaturen über -10°C zu einer drastischen Absenkung der Ausbeute an 59a, während sich der Anteil an Nebenprodukten stark erhöhte. Demgegenüber erwies sich das einmal in reiner Form isolierte Material als vollständig stabil. Nachdem die Reaktion mit großer Wahrscheinlichkeit über die kationische Zwischenstufe 61a abläuft, lag die Vermutung nahe, daß vor allem bei erhöhter Temperatur nicht nur die selektive Öffnung der Zentralbindung erfolgt.

Für eine mit befriedigenden Ausbeuten ablaufende Synthese zu 59 mußte das System so variiert werden, daß eine bevorzugte Spaltung der Zentralbindung erreicht wird. Im Verlauf der weiteren Arbeit sollte deshalb untersucht werden, ob eine Verkleinerung der Kohlenstoff-Brücke im Bicyclobutan-System von $n = 3$ auf $n = 2$ Einfluß auf die Öffnung der Zentralbindung nimmt. Im folgenden wurden deshalb Umsetzungen am Tricyclohexan-System 36a vorgenommen.

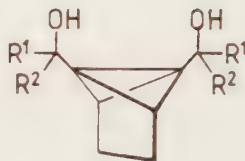
5.1. Aryltricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-1-ylcarbinole

Zur Darstellung der sekundären Alkohole 71a-b wurde 36a nach Metallierung mit 1.1 Moläquiv. BuLi in Ether umgesetzt mit Anisaldehyd bzw. mit α -Naphthaldehyd. Der tertiäre Alkohol 71c wurde synthetisiert durch die Umsetzung von 36a mit Diphenylketon.

71b-c konnten jeweils als feinkristalliner Feststoff isoliert werden. 71a fiel als zähes farbloses Öl an. Die Ausbeuten beliefen sich auf 55-61%.



71



72

<u>71, 72</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>
R ¹			
R ²	H	H	

Bei 71a-b liegt in der 7-Stellung ein Asymmetriezentrum vor. Demzufolge werden die Positionen C-2/C-5 und C-3/C-4 diastereotop und zeigen im ¹³C-NMR-Spektrum getrennte Signale. Im ¹H-NMR-Spektrum sind für 2-H und 5-H zwei nahe beieinanderliegende Multipletts sichtbar.

Die gegenüber 45f-g verschlechterten Ausbeuten an 71a-c wurden verursacht durch die Bildung der Dialkohole 72a-c. Sie fielen stets als Nebenprodukt in Ausbeuten von 17-21% an.

Arbeiten von Schlüter ⁶⁶⁾ über die kinetische Acidität endo-endo-überbrückter Bicyclobutane zeigten, daß die Erhöhung des s-Charakters der Brückenkopf-CH-Bindung, verursacht durch die Verengung des Interplanarwinkels θ der beiden Bicyclobutan-Dreiringe, einen Anstieg der Acidität bewirkt. Dieser Zusammenhang ist im Einklang mit der experimentellen Beobachtung, daß die Metallierung am Tricyclohexan-System ($\theta = 107.7^\circ$) gegenüber dem Tricycloheptan-System ($\theta = 119.0^\circ$) ⁶⁷⁾ wesentlich schneller erfolgt. Für die Zweitmetallierung beobachtete Schlüter eine deutliche Verlangsamung der Reaktion. Bei 12a wurde nach dreitägiger Reaktionszeit mit 2.5 Moläquiv. BuLi in Ether eine Bismetallierung von 15% festgestellt. Für 36a lag unter gleichen Bedingungen die Bismetallierung bei 95%.

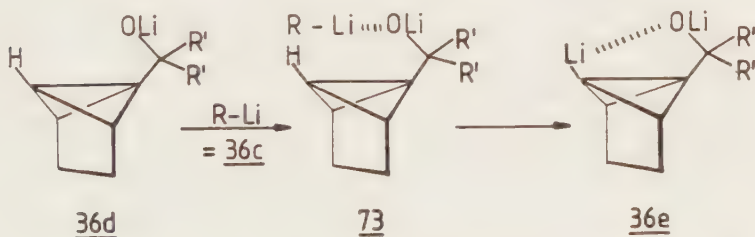
Die geringere Acidität des Tricycloheptan-Systems erklärt, warum bei der Umsetzung von 12a mit BuLi und Carbonylverbindung die Bildung der Dialkohole nicht beobachtet wurde. Unwahrscheinlich ist jedoch, daß die Dialkohole 72a-c über das Dianion 36b entstehen.



36

<u>36</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	<u>e</u>
R ¹	H	Li	H	CR' ₂ OLi	CR' ₂ OLi
R ²	H	Li	Li	H	Li

Die Arbeiten von Schlüter zeigten weiter, daß die Geschwindigkeitskonstanten für Mono- und Bismetallierung deutlich verschieden sind, so daß bei einer Umsetzung mit 1 Moläquiv. BuLi nur die Monometallierung beobachtet wurde. Vermutlich erfolgt die Bildung des Dialkohols über eine nachgeschaltete Metallierung des primär entstehenden Alkoholations 36d mit noch nicht umgesetztem 36c. Das dabei entstehende Dianion 36e liefert dann mit noch in Lösung vorhandener Carbonylverbindung den Dialkohol.



Voraussetzung für die nochmalige Deprotonierung von 36d ist, daß die Acidität des Alkoholats wesentlich größer ist, als die von 36a. Nur dann findet die Ummetallierung statt. Diese rasche Lithiierung läßt sich durch zwei Effekte begründen ⁶⁸⁾:

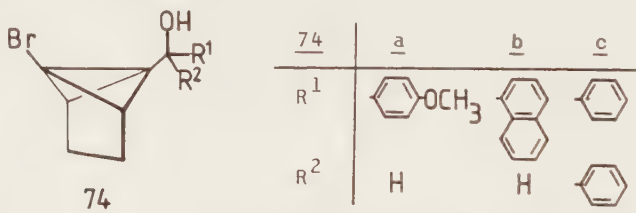
- Im ersten Schritt wird durch die Wechselwirkung des Metallierungssagens mit dem freien Elektronenpaar des

Sauerstoffs eine Stabilisierung des Übergangszustandes 73 bewirkt und demzufolge die kinetische Acidität von 36d erhöht.

- b) Nach Deprotonierung kann sich die lithiumorganische Verbindung 36e nochmals durch einen intramolekularen Chelatisierungseffekt stabilisieren, wodurch demnach auch die thermodynamische Acidität von 36d angehoben ist.

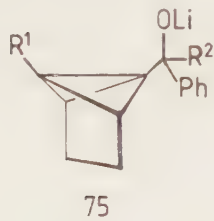
5.2. Bromierung der Aryltricyclohexyl-Carbinole

In üblicher Weise sollte an 71a-c durch Umsetzung mit 2 Moläquiv. BuLi und 1 Moläquiv. Tosylbromid die Bromierung des zweiten Brückenkopf-Kohlenstoffs zu 74a-c erfolgen.



Probleme bereitete dabei zunächst die Reinigung von 74a-b. So konnte 74a bei $140-150^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr zwar abdestilliert werden, es zeigte sich jedoch, daß durch die hohe thermische Belastung 74a durch die Bildung von Zersetzungsprodukten stärker verunreinigt war als das eingesetzte Rohöl. 74b zersetzte sich unter HBr-Abspaltung bei 130°C schlagartig. In weiteren Ansätzen wurden deshalb lediglich die flüchtigen Bestandteile bei $85^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr destillativ entfernt. Die im Rückstand verbleibenden Produkte lagen in der für die weiteren Umsetzungen benötigten Reinheit vor. 74a-b wurden stets in ölgiger Form erhalten. Kristallisationsversuche aus den verschiedensten Lösungsmitteln waren nicht erfolgreich.

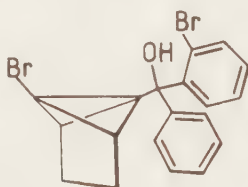
Gänzlich unerwartet verlief die Reaktion mit 71c. Hierbei wurde nach wäßriger Aufarbeitung im anfallenden Rohmaterial stets in ca. 50% das Edukt 71c rückisoliert. Zunächst lag die Vermutung nahe, daß das primär gebildete Alkoholat 75a in Ether sehr schwerlöslich ist und die Zweitmetallierung zu 75b deshalb langsamer abläuft.



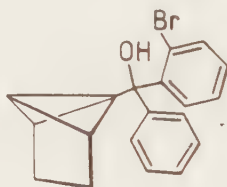
<u>75</u>	<u>a</u>	<u>b</u>
R ¹	H	Li
R ²	Ph	Ph

Zusatz von Tetrahydrofuran (THF) zur Erhöhung der Löslichkeit und die Verlängerung der Metallierungszeit auf 48 Stunden sollten einen größeren Anteil an Bismetallierungsprodukt zur Folge haben. Jedoch auch bei diesen Versuchen wurde 71c zu 50% zurückerhalten. Überraschend war auch die Tatsache, daß im ¹H-NMR-Spektrum des anfallenden Rohmaterials keine Signale für überschüssiges Tosylbromid zu sehen waren. Bei der Aufarbeitung konnte durch fraktionierte Kristallisation aus Pentan 71c abgetrennt werden. Durch anschließendes Einengen der Mutterlauge gelang es, das bromierte Produkt ebenfalls in reiner Form als farblosen, kristallinen Feststoff zu isolieren. Das ¹H-NMR-Spektrum der nun sauberen Verbindung lieferte weitere Informationen. So zeigte sich für die Flankenprotonen 2-H und 5-H deutlich eine Aufspaltung zu zwei Multipletts, wie sie für 74c nicht zu erwarten war. Im Molekül mußte ein Asymmetriezentrum vorliegen. Auch die Aromaten-Signale wiesen eine größere Multiplizität auf als 71c. Die endgültige Klärung der Struktur erbrachten das Massenspektrum und die ¹³C-NMR-Daten. Das Massenspektrum ließ durch das typische Isotopenmuster des Molekülpeaks sowie durch weitere Zerfallspeaks erkennen, daß eine Dibromverbindung vorlag, in der auch die Hydroxy-Gruppe vorhanden

war. Das ^{13}C -NMR-Spektrum wies alle für das Tricyclohexan-Gerüst typischen Linien auf, während im Aromaten-Bereich 10 Signale darauf schließen ließen, daß bei einer der Phenyl-Gruppen eine zusätzliche Substitution vorlag. Aus der Multiplizität und Intensität der Signale, sowie durch Abschätzung der ^{13}C -Verschiebungen mit Hilfe des Inkrement-Systems ⁶⁹⁾ wurde ersichtlich, daß im Molekül eine Phenyl-Gruppe in ortho-Position bromiert ist. Dem bei der Umsetzung von 49c mit 2 Mol-äquiv. BuLi/Ether und Zugabe von 1 Moläquiv. Tosylbromid gebildeten Produkt konnte eindeutig die Struktur 74d zugeordnet werden.



74d

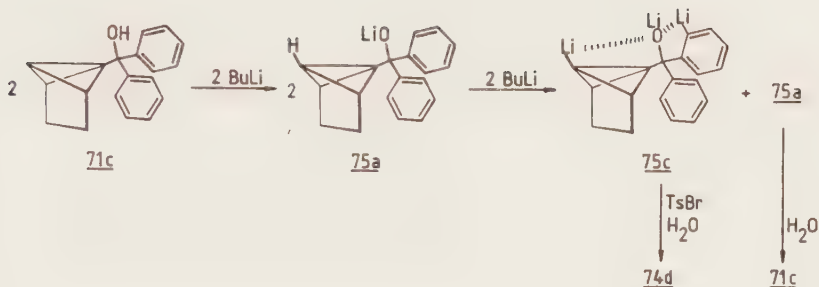


71d

Bei der Deutung des Reaktionsablaufs, der in Schema 21 skizziert ist, kann man mit Sicherheit annehmen, daß 71c zunächst vollständig zum Alkoholat 75a metalliert wurde. Mit dem noch mit 1 Moläquiv. zur Verfügung stehenden BuLi mußte im weiteren Verlauf die Metallierung sowohl am zweiten Brückenkopf-C-Atom als auch in o-Position am Phenylring erfolgt sein unter Ausbildung des Trianions 75c. Dabei verblieb nach Zugabe von 1 Moläquiv. Tosylbromid monometalliertes 75a, aus dem nach wäßriger Aufarbeitung 71c in 50% rückisoliert wurde.

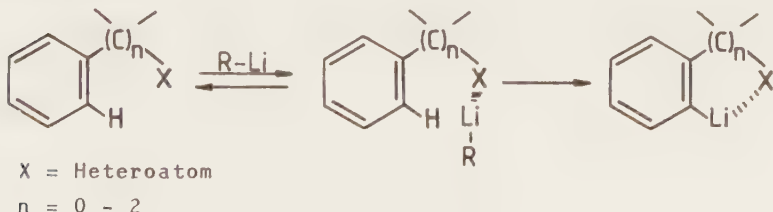
Die Aciditäts-Unterschiede von Brückenkopf-Proton und ortho-Wasserstoff scheinen sehr gering zu sein, da bei der Aufarbeitung keines der monobromierten Produkte 74c bzw. 71d isoliert wurde.

Schema 21:

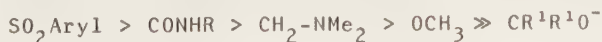


Ortho-Metallierungen an Heteroelement-substituierten Aromaten, wie Aryl-Alkyl-Ethern⁷⁰⁾ oder N,N-Dialkylbenzylaminen⁷¹⁾ sind seit langem bekannt und ausgiebig untersucht⁷²⁾. Dabei tritt zunächst, wie in Schema 22 dargestellt, eine Wechselwirkung des Metallierungsagens mit dem freien Elektronenpaar des Heteroatoms ein. Die Kohlenstoff-Lithium-Bindung und die CH-Bindung des Aromaten werden stärker polarisiert. Im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt erfolgt die Deprotonierung, wobei die gebildete lithiumorganische Verbindung durch die intramolekulare Chelatisierung unter Ausbildung von Fünf- und Sechsringen stabilisiert wird.

Schema 22:



Die Stärke der Gruppen, die die ortho-Metallierung erleichtern nimmt in folgender Reihenfolge ab⁷²⁾:



Bei einer Hydroxyalkyl-Gruppe liegt demnach eine relativ geringe Tendenz zur o-Metallierung vor. Bereits Gilman ⁷⁰⁾ beschreibt die in schlechten Ausbeuten erfolgte Metallierung von Benzylalkohol. Unter schärferen Bedingungen konnte Seebach ⁷³⁾ bei Umsetzung mit BuLi/Hexan unter Zusatz von Tetramethylethyldiamin (TMEDA) Benzylalkohol erfolgreich in o-Position lithieren. Selbst bei doppelter Aktivierung der o-Position durch Einführung der Methoxy-Gruppe in 3-Stellung konnte der m-Methoxybenzylalkohol unter Einsatz von BuLi/Hexan/TMEDA nur in mäßigen Ausbeuten deprotoniert werden ⁷⁴⁾.

Diese Ergebnisse erklären, warum bei der Bromierung von 71a-b die Ringmetallierung auf Grund zu schwacher Aktivierung nicht aufgetreten ist. Im Fall des Diphenyl-substituierten Alkohols 71c scheint ein induktiver Elektronenzug der zweiten Phenylgruppe das Anion 75c zu stabilisieren.

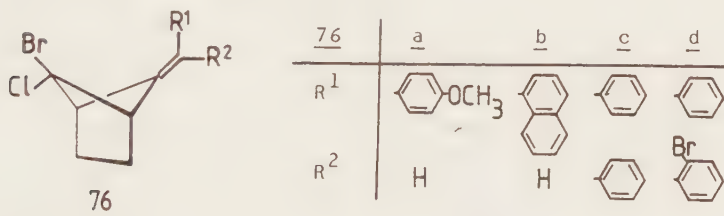
Auf Grund der so gewonnenen Erkenntnisse sollte bei Umsetzung von 71c mit einem schwächeren Metallierungsagens die o-Metallierung vermeidbar sein. Im Experiment wurde dies bestätigt. Bei Reaktion von 71c mit LiBr-haltigem MeLi wurde ausschließlich die Bromierung am Brückenkopf beobachtet. 74c wurde hierbei in 67proz. Ausbeute isoliert.

5.3. Synthese der 5-Brom-5-chlor-6-arylmethylenbicyclo-[2.1.1]hexane

5.3.1. Umsetzung mit $\text{PPh}_3/\text{CCl}_4$

Durch Umsetzung von 74a-d mit Chlorierungsreagenzien sollte im weiteren untersucht werden, ob am Tricyclohexan-Gerüst eine selektivere Öffnung der Zentralbindung erreicht werden kann als am Tricycloheptan. Erste Versuche dazu wurden mit 74a ausgeführt. Bereits die Umsetzung mit $\text{PPh}_3/\text{CCl}_4$ unter 8-stündigem Rückfluß-

kochen war sehr erfolgversprechend. So zeigte das ^1H -NMR-Spektrum im olefinischen Bereich ein Singulett bei $\delta = 5.21$, das dem Proton in Methylen-Position entsprach. Die Flanken-Protonen waren deutlich tieffeldverschoben sichtbar. Das für den Bügel des Tricyclohexan-Systems typisch scharfe Signal war verschwunden; stattdessen lag ein breit aufgespaltenes Multiplett vor. Die weiteren analytischen Daten aus ^{13}C -NMR- und Massenspektrum bestätigten, daß die Umlagerung zu 76a analog zur Bildung von 57a abgelaufen war.



Überraschend war dabei, daß trotz der relativ hohen Reaktionstemperatur von 80°C lediglich polymeres Material anfiel, während keinerlei olefinisches Begleitmaterial beobachtet wurde, das stets bei Umsetzungen mit dem Tricycloheptan-System anfiel.

Die destillative Reinigung von 76a gelang nicht, da es der thermischen Belastung bei $140^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr nicht standhielt und unter HBr/HCl -Abspaltung vollständig polymerisierte. Dagegen konnte das Produkt aus Pentan in 30proz. Ausbeute in kristalliner Form erhalten werden. Nachteilig wirkte sich bei der Reaktion mit PPh_3 aus, daß gebildetes Triphenylphosphinoxid nie vollständig von dem ebenfalls in Pentan kristallisierenden Produkt abgetrennt werden konnte.

5.3.2. Umsetzung mit dem Iminiumsals 54

In einem zweiten Versuch wurde die Chlorierung mit dem Iminiumsals 54 unter Zusatz von Triethylamin bei Raum-

temperatur durchgeführt. Das ^1H -NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigte deutlich die ausschließliche Bildung von 76a. Zusätzliche olefinische Signale waren nicht sichtbar. Gegenüber der Umsetzung mit $\text{PPh}_3/\text{CCl}_4$ war jedoch der Anteil an polymerem Material höher. Gebildetes Diphenylbenzamid konnte zwar durch Zusatz von Pentan vollständig abgetrennt werden; es gelang jedoch nicht, das Produkt aus dem zähen Rohöl auf Grund des höheren Polymeranteils als kristallinen Feststoff zu isolieren; es fiel so mit ca. 50% in verunreinigter Form an.

5.3.3. Umsetzung mit NCS/Dimethylsulfid

Als Methode der Wahl zur Darstellung von 76 erwies sich die Reaktion von 74a mit NCS und Dimethylsulfid bei -10 bis 0°C . Hierbei war der Anteil an polymerem Material sehr gering. Ein weiterer Vorteil dieser Umsetzung ist, daß die aus den Chlorierungsreagenzien gebildeten Produkte, Succinimid und Dimethylsulfoxid, durch mehrmalige wäßrige Extraktion leicht abgetrennt werden können. Auf diese Weise wurde 76a durch Kristallisation aus Pentan in reiner Form in 49proz. Ausbeute erhalten.

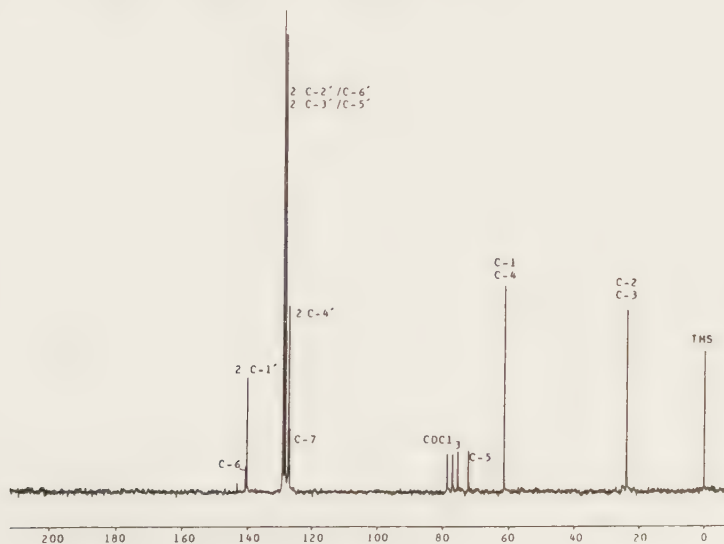
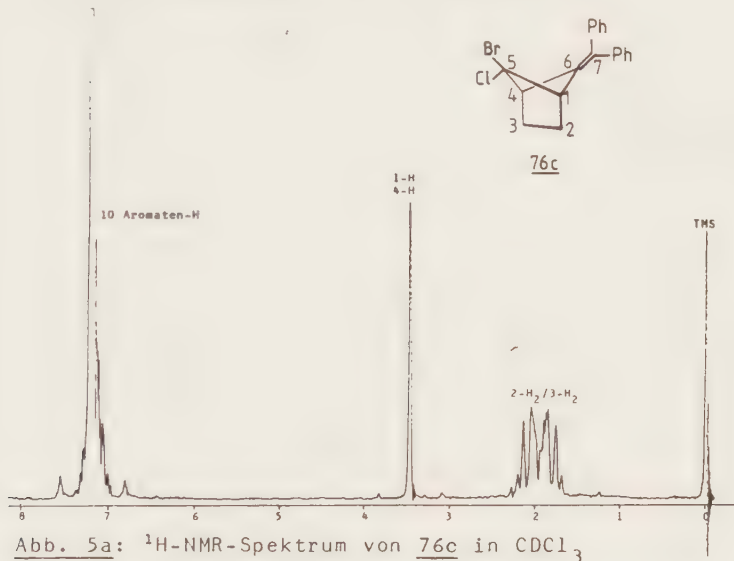
Die analoge Umsetzung von 74b lieferte 76b, das im Rohprodukt neben polymerem Material in ca. 80% anfiel. Kristallisationsversuche aus den verschiedensten Lösungsmitteln schlugen fehl. Die Destillation bei $130-140^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr lieferte nur Zersetzungsprodukte. Da somit eine Reinigung von 76b nicht erzielt werden konnte, wurde für die weitere Umsetzung das anfallende Rohprodukt eingesetzt.

Erfolgreich war auch die Reaktion mit 74c, wobei aus dem hellgelben, in fester Form anfallenden Rohprodukt durch eine Blitzdestillation bei $120-135^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr flüchtige Bestandteile abgetrennt wurden. Das im Rückstand verbleibende Produkt 76c konnte anschließend durch Kristallisation aus Ether in 56proz. Ausbeute in reiner Form erhalten werden.

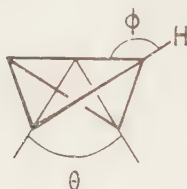
Auch 76d konnte problemlos aus Ether kristallisiert

werden und fiel mit 47% an.

Die Abb. 5a-b geben die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von 76c wieder, die auf Grund der hohen Symmetrie des Moleküls sehr signalarm sind.



Warum das Tricyclohexan-System gegenüber seinem höheren Homologen unter deutlich selektiverer Öffnung der Zentralbindung abreagiert, kann im Zusammenhang mit der Verengung des Interplanarwinkels θ diskutiert werden.



	<u>12a</u>	<u>36a</u>
θ	119°	108°

Eine Änderung von θ im Bicyclo[1.1.0]butan-System beeinflusst die Zentralbindung C_1-C_3 in folgender Form:

- a) Mit kleiner werdendem θ verringert sich die C_1-C_3 -Bindungslänge ⁷⁵⁾. Gleichzeitig vergrößert sich der Winkel ϕ ; die Brückenkopf-Substituenten wandern nach außen ⁷⁶⁾. Dies bewirkt eine Umhybridisierung der fast reinen p-Orbitale.



6a



6b



6c

Abb. 6: HOMO des Bicyclobutans

Mit kleinerem θ (Abb. 6a) erhöht sich der s-Anteil entlang der Zentralbindung, während sich die Elektromendichte außerhalb des Bicyclobutan-Systems verringert. Daraus resultiert eine Verstärkung der Zentralbindung unter gleichzeitiger Verkürzung der Bindungslänge. Im Fall größerer Diederwinkel (Abb. 6c) bewirkt die Umhybridisierung das Gegenteil. Die größte Elektromendichte liegt außerhalb der Zentralbindung.

- b) Da das HOMO des Bicyclo[1.1.0]butan-Systems in der Zentralbindung lokalisiert ist, führt die Verkürzung

der Bindung zur energetischen Absenkung des HOMO. Deutlich sichtbar wird dies aus den Photoelektronenspektren ⁶⁷⁾. So liegt das erste Ionisierungspotential von 36a bei 9.2 eV und für 12a bei 8.8 eV. Die energetische Absenkung des HOMO wirkt sich auf die Reaktivität gegenüber Elektrophilen aus, deren Angriff stets von der Rückseite erfolgt ⁷⁷⁾. Da die Elektronendichte hier relativ gering ist, zeigt sich eine verlangsamte Reaktion mit Elektrophilen bei kleiner werdendem θ . Systeme mit größerem Diederwinkel, deren größte Elektronendichte auf der Rückseite lokalisiert ist, zeichnen sich durch eine größere Empfindlichkeit gegenüber Elektrophilen aus.

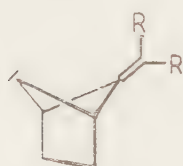
Auf Grund der höheren Reaktivität des Tricycloheptan-Systems gegenüber Elektrophilen liegt die Vermutung nahe, daß die Bromcarbinole 47f-g von den zur Chlorierung eingesetzten Agenzien elektrophil angegriffen werden, wobei nach weiterer Umlagerung die nicht identifizierbaren Olefine entstehen. Dieser Angriff scheint bei Temperaturen über -10°C rascher zu erfolgen als die Bildung des Bicyclobutylcarbinyll-Kations 61a, das aus energetischer Sicht nur unter Öffnung der Zentralbindung zu 59a abreagieren sollte.

Im Tricyclohexan-System ist durch die anders geartete Elektronenverteilung der elektrophile Angriff weniger begünstigt, so daß neben der Öffnung der Zentralbindung keine weiteren Konkurrenz-Reaktionen beobachtbar sind.

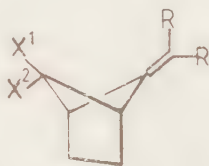
5.4. Carben-Reaktion zu den 7-Aryltetracyclo- [4.1.0.0^{1,5}.0^{2,6}]heptanen

Nachdem die Halogenmethylen-Verbindungen 76a-d in reiner Form und passablen Ausbeuten zugänglich waren, sollte sich dieser Weg zu substituierten [1.1.1]Propellanen als der am günstigste erweisen.

Die Umsetzung von 76a-d mit 1.2 Moläquiv. LiBr-haltigem MeLi in Ether bei 0°C lieferte nach Durchlaufen der Carben- bzw. Carbenoid-Zwischenstufe 77 bzw. 78a-b die [1.1.1]Propellane 79a-d in Ausbeuten von 76-87%.



77



78

R = n-Alkyl

<u>78</u>	<u>a</u>	<u>b</u>
X ¹	Br	Li
X ²	Li	Cl



79

<u>79</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>
R ¹				
R ²	H	H		

79c-d konnten in kristalliner Form erhalten werden, wobei sich die einmal kristallisierten Produkte an der Luft als bemerkenswert stabil erwiesen. Bei Umsetzung von 76b fiel 79b mit einem erhöhten Anteil an polymerem Material an, das eine Kristallisation erschwerte. Der Versuch, 79b destillativ zu reinigen, lieferte jedoch nur Zersetzungsprodukte.

Die Abb. 7a-b zeigen die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von 79c.

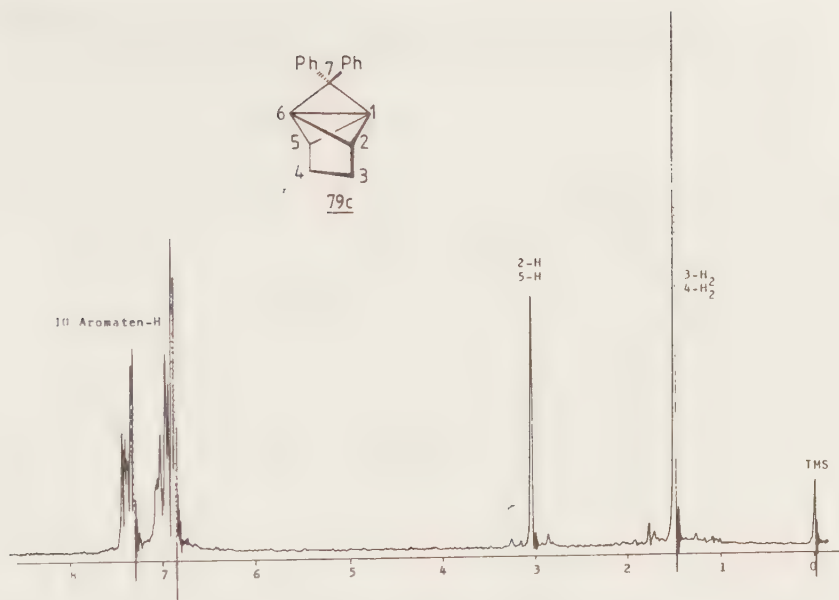


Abb. 7a: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **79c** in C_6D_6

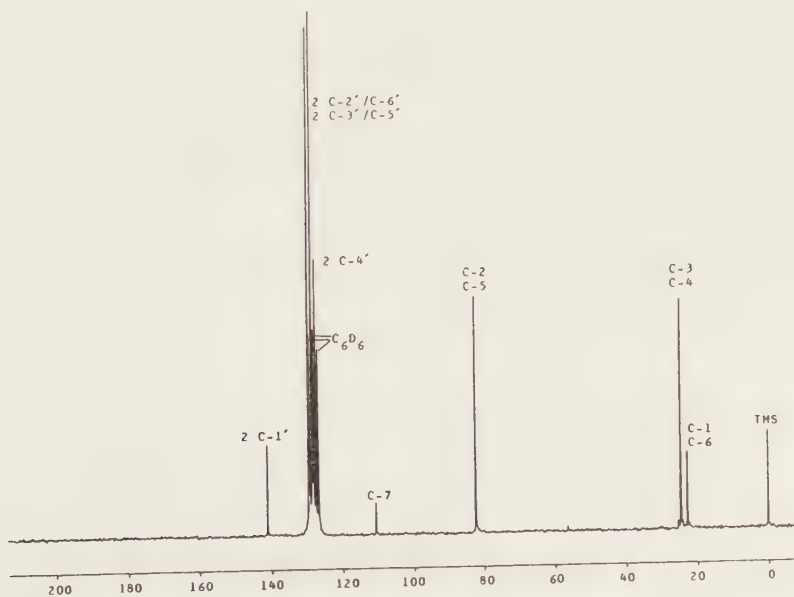


Abb. 7b: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **79c** in C_6D_6

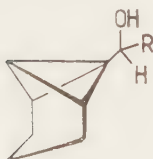
6. Synthese von 8-Allyltetracyclo[5.1.0.0^{1,6}.0^{2,7}]octanen
und 7-Allyltetracyclo[4.1.0.0^{1,5}.0^{2,6}]heptanen

Wie die Umsetzung von 47f und 74a-c mit Halogenierungs-
 mitteln gezeigt hatte, kann das in der Zwischenstufe ge-
 bildete Bicyclobutylcarbinyl-Kation durch die zusätzliche
 Wechselwirkung mit dem π -System des Aromaten wesentlich
 besser stabilisiert werden als das Alkyl-substituierte
 Kation. Dies hatte zur Folge, daß in mehr oder minder se-
 lektiver Form unter Öffnung der Zentralbindung das Bi-
 cycloheptyliden- bzw. Bicyclohexyliden-System gebildet
 wurde.

Im weiteren sollte nun untersucht werden, ob das
 Bicyclobutylcarbinyl-Kation auch durch eine Allyl-Sub-
 stitution ausreichende Stabilisierung erfährt. Wenn dies
 der Fall ist, sollten unter analoger Öffnung der Zentral-
 bindung und Rückseitenangriff des Halogens die Allyl-sub-
 stituierten [1.1.1]Propellane über den "Carben-Weg" zu-
 gänglich sein.

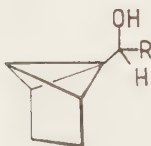
6.1. Darstellung der Allylcarbinole

Durch Umsetzung von 12c bzw. 36c mit Crotonaldehyd und
 Acrolein wurden die Alkohole 45h-i bzw. 71e-f erhalten.



45

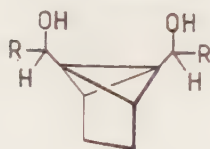
<u>45</u>	<u>h</u>	<u>i</u>
R	-CH=CH-CH ₃	-CH=CH ₂
Ausbeute in %	73	64



71

<u>71</u>	<u>e</u>	<u>f</u>
R	-CH=CH-CH ₃	-CH=CH ₂
Ausbeute in %	59	45

Wie bereits bei der Umsetzung von 36c mit Benzaldehyd waren die Ausbeuten an 71 durch die Bildung der Dialkohole 72d-e erniedrigt.



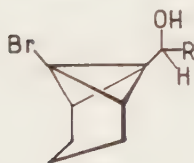
72

<u>72</u>	<u>d</u>	<u>e</u>
R	-CH=CH-CH ₃	-CH=CH ₂
Ausbeute in %	11	16

Hierbei handelt es sich um ein Diastereomerengemisch von (1'R,1''R)/(1'S,1''S)72 und (1'R,1''S)72 im Verhältnis 1:1. Es wies im ¹³C-NMR-Spektrum einen doppelten Linien-satz auf; die Intensität der Signale von meso-Verbindung und Racemat waren in etwa gleich groß.

6.2. Bromierung der Allylcarbinole

Nach Bismetallierung von 45h-i bzw. 71e-f mit BuLi und Umsetzung mit Tosylbromid wurden die bromierten Produkte 47h-i bzw. 74e-f problemlos erhalten.



47

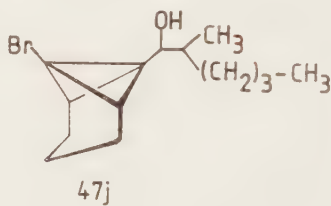
<u>47</u>	<u>h</u>	<u>i</u>
R	-CH=CH-CH ₃	-CH=CH ₂
Ausbeute in %	73	42



74

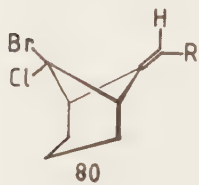
<u>74</u>	<u>e</u>	<u>f</u>
R	-CH=CH-CH ₃	-CH=CH ₂
Ausbeute in %	75	58

Die allgemein beobachteten schlechteren Ausbeuten bei Umsetzung der Systeme mit Ethylen-Rest scheinen durch eine höhere Polymerisations-Tendenz verursacht zu sein. Im Fall der Umsetzung zu 47i wurde neben einem erhöhten Anteil an polymerem Material auch 47j in 17% isoliert, das durch einen nukleophilen Angriff des Butyllithiums an der Doppelbindung gebildet wird.

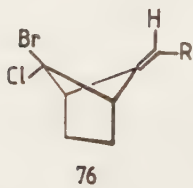


6.3. Austausch der Hydroxyl-Gruppe in 47h-i und 74e-f

Bei der Umsetzung von 47h bzw. 74e mit NCS und Dimethylsulfid wurden die erwarteten Produkte 80a bzw. 76e isoliert.

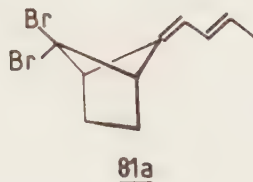
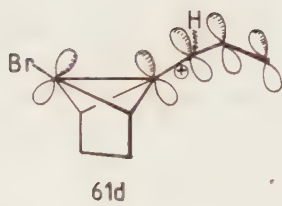


<u>80</u>	<u>a</u>	<u>b</u>
R	-CH=CH-CH ₃	-CH=CH ₂
Ausbeute in %	31	12



<u>76</u>	<u>e</u>	<u>f</u>
R	-CH=CH-CH ₃	-CH=CH ₂
Ausbeute in %	71	11.5

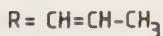
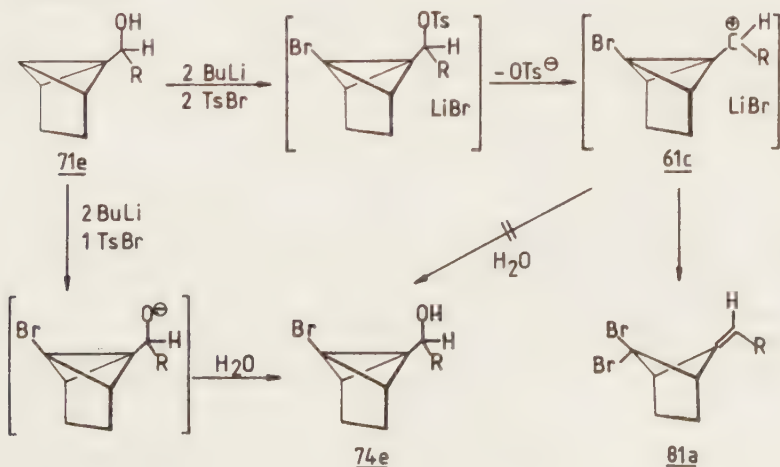
Die guten Ausbeuten an 76e belegen die Vermutung, daß das Bicyclobutylcarbinyll-Kation 61d auch durch das π -System einer benachbarten Alkenyl-Gruppe stabilisiert wird.



Entsprechend früheren Beobachtungen wurde bei Umsetzung des Tricycloheptan-Systems neben 80a, das unter Öffnung der Zentralbindung entsteht, auch die Bildung weiterer olefinischer Isomere beobachtet, die zwar von 80a abgetrennt werden konnten, deren Struktur aber ungeklärt blieb.

Erwähnenswert ist, daß 81a gemäß Schema 23 in einer einstufigen Reaktion aus dem Alkohol 71e durch Umsetzung mit 2 Moläquiv. Tosylbromid ⁵⁷⁾ in 25proz. Ausbeute isoliert wurde. Neben 81a wurde das monobromierte Produkt 74e in 23% erhalten, das abgetrennt werden konnte und zur weiteren Halogenierung eingesetzt wurde.

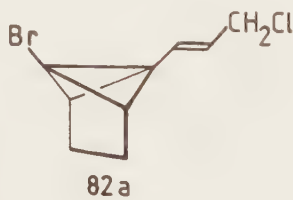
Schema 23:



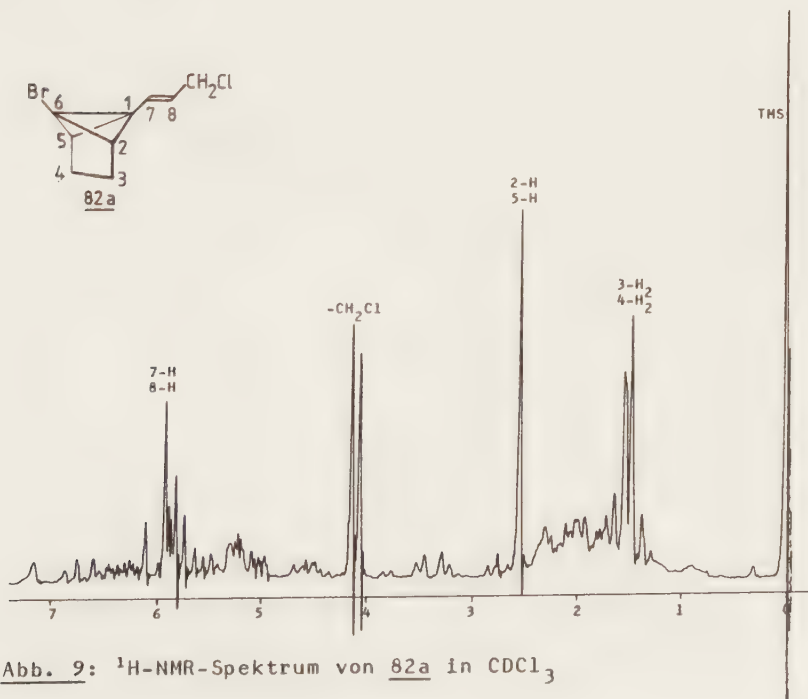
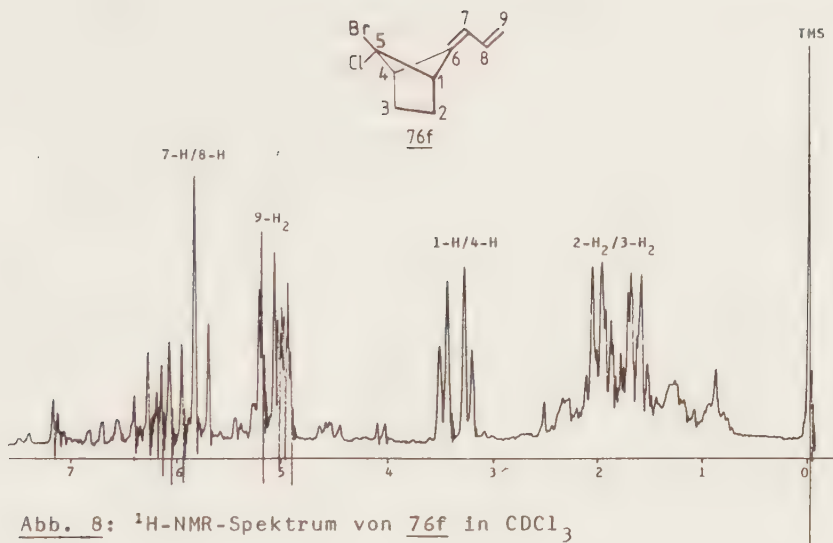
Im mechanistischen Ablauf der Reaktion zu 81a wird die Bildung eines intermediär auftretenden Tosylats angenommen. In Folge der bekannterweise raschen Ionisationsgeschwindigkeit kann daraus das Bicyclobutylcarbinyll-Kation 61d in einer Zwischenstufe entstehen, das unter Rückseitenangriff von LiBr zu 81a abreagiert.

Aus sterischen Gründen ist es denkbar, daß die Tosylierung der Hydroxy-Gruppe nur zum Teil erfolgt, weshalb nach wäßriger Aufarbeitung 74e isoliert wurde. Weniger plausibel erscheint die Möglichkeit, daß 74e aus dem intermediär gebildeten Carbinyl-Kation 61d hervorgeht, da in keiner der früheren Umsetzungen, die über die kationische Zwischenstufe ablaufen, das Tricyclohexan-Gerüst erhalten blieb, sondern stets die Umlagerungsprodukte unter Öffnung der Zentralbindung isoliert wurden.

Bei Umsetzung von 74f mit NCS und Dimethylsulfid wurde in 58proz. Gesamtausbeute ein 4:1-Isomerengemisch aus 82a und 76f isoliert. Durch mehrmalige fraktionierte Destillation konnte 76f bei $65^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr im Destillat angereichert werden, während 82a in reiner Form im Rückstand verblieb.

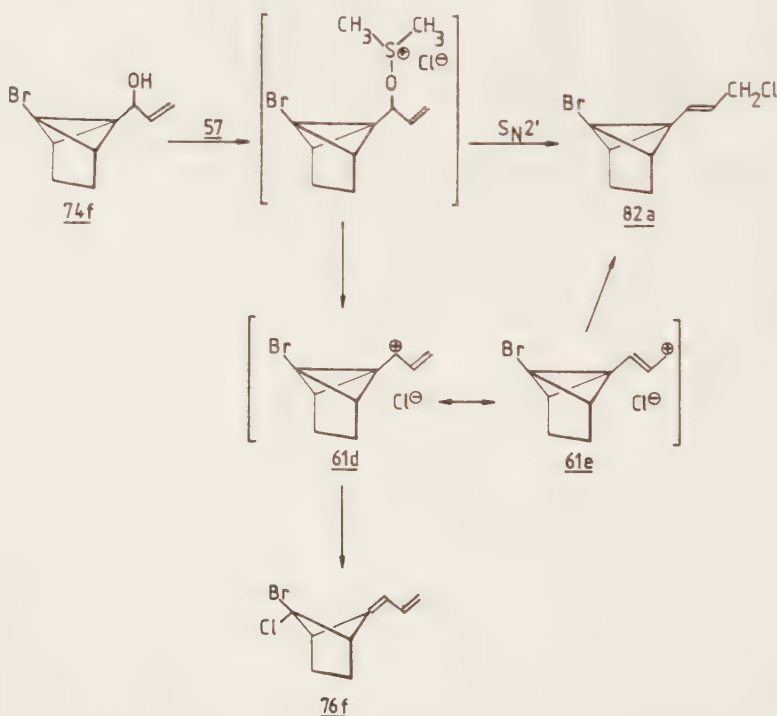


In Abb. 8 und 9 sind die ^1H -NMR-Spektren von 76f und 82a wiedergegeben; kleine Signale stammen darin vom jeweiligen anderen Isomeren 82a bzw. 76f.



Da die Substitutions-Reaktion mit dem Sulfoxonium-Salz 57 unter S_N2 -Bedingungen abläuft, ist eine Allyl-Umlagerung der freien Carbeniumionen im ersten Schritt der Reaktion unwahrscheinlich. Vielmehr ist ein S_N2' -Mechanismus, wie in Schema 24 skizziert, denkbar, wobei das Nukleophil am Ethylen-Rest leichter angreifen kann als an der sterisch stärker behinderten α -Position.

Schema 24:

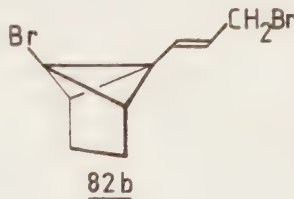
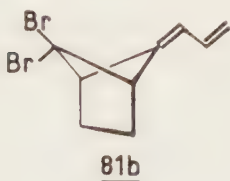


Unter Abspaltung von Dimethylsulfoxid, das eine sehr gute Abgangsgruppe darstellt, kann in einem zweiten Reaktionsweg das Carbinyl-Kation 61d gebildet werden, dem zur weiteren Reaktion zwei Wege offenstehen:

- a) Durch Öffnung der Zentralbindung und Rückseitenangriff von Chlorid entsteht das Bicyclohexyliden 76f, das in 12% isoliert wurde.
- b) Das Carbinyl-Kation geht eine Allyl-Umlagerung ein zu 61e, wonach durch nukleophilen Angriff von Chlorid am positiven Zentrum die Bildung von 82a auch auf dieser Stufe möglich ist.

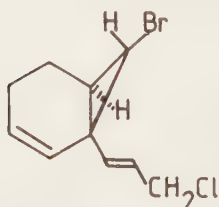
Als Vorteil bei der Substitution von Allylalkoholen mit 57 wird in der Literatur vor allem die hohe Regioselektivität der Umwandlung hervorgehoben ⁶⁰⁾. Beispiele, in denen das Sulfoxonium-Intermediat über einen S_N2' -Mechanismus abreagiert, wie er zu 82a führen würde, sind meines Wissens nicht bekannt. Demzufolge scheint auch die Bildung von 82a über das Carbinyl-Kation 61 abzulaufen.

Bei der Umsetzung von 74f mit $PPh_3/1,2$ -Dibromtetrachlorethan/ NEt_3 bei $-10^\circ C$ wurde nach wäßriger Aufarbeitung als alleiniges Produkt das Bicyclohexyliden 81b isoliert. Die Ausbeute betrug dabei 16%, wobei das Rohprodukt sehr viel polymeres Material enthielt. Die Bildung von 82b kann ausgeschlossen werden, da dessen Signale im 1H -NMR-Spektrum nicht übersehbar und deutlich isoliert erscheinen sollten.



Zu einem ähnlichen Ergebnis führte die Umsetzung von 47i mit NCS/Dimethylsulfid. Nach wäßriger Aufarbeitung zeigte bereits das 1H -NMR-Spektrum des Rohmaterials, daß ein Produktgemisch vorlag, das aus mindestens drei Komponenten bestand. Durch mehrmalige Destillation wurde eine Fraktion erhalten, die die erwartete Bromchlorverbindung 80b enthielt. Trotz der Möglichkeit, 80b aus Ether bei $-18^\circ C$ zu kristallisieren, gelang es nicht,

eine weitere Verunreinigung abzutrennen. Struktur und Zusammensetzung dieser Verbindung konnten nicht geklärt werden. Im Rückstand der Destillation wurde eine Substanz definierter Struktur isoliert, die ebenfalls aus Ether bei -18°C kristallisierte. Aus dem Massenspektrum dieser Verbindung wurde aus Molekülpeak und dem typischen Isotopenmuster ersichtlich, daß mit der Summenformel $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{BrCl}$ ein Isomeres zu 80b vorlag. Weitere Informationen lieferte das ^1H -NMR-Spektrum, das neben olefinischen Signalen, einem Dublett bei $\delta = 3.14$, ein weiteres Dublett aufwies bei $\delta = 4.10$ (in CDCl_3), dem auf Grund seiner chemischen Verschiebung und Kopplungskonstante sowie durch Vergleich des Spektrums von 82a die Struktur einer allylischen CH_2Cl -Gruppe zuzuordnen war. Anders als bei 82a fehlten hier die Flanken- und Bügelsignale des Tricycloheptan-Systems. Die endgültige Klärung der Struktur erbrachte das ^{13}C -NMR-Spektrum, wonach der unbekannten Verbindung die Struktur 83 zuzuordnen war. Die sterische Anordnung des Brom-Substituenten in der 7-*exo*-Position geht aus der im ^1H -NMR-Spektrum für die Kopplung von 6-H und 7-endo-H gemessenen Kopplungskonstante von $J = 4.4 \text{ Hz}$ hervor und liegt damit in der typischen Größenordnung für eine *trans*-Kopplung im Cyclopropanring.



83

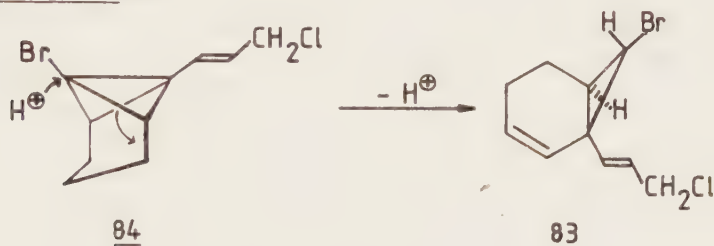


84

Verständlich wird die Bildung von 83 unter der Annahme, daß in Analogie zur Umsetzung von 74f mit NCS/Dimethylsulfid primär die Produkte 80b und 84 gebildet wurden, die ebenfalls im Verhältnis 1:4 vorlagen. Wie bereits in Kap. 5.3. erwähnt, ist das Tricycloheptan-Gerüst auf Grund der höheren Elektronendichte außer-

halb der Zentralbindung empfindlicher gegenüber dem elektrophilen Angriff als das Tricyclohexan-System. Dies erklärt, warum 84, wie in Schema 25 skizziert, im vorliegenden Reaktionsmedium nicht stabil ist, sondern durch elektrophile Katalyse unter Öffnung einer Seitenbindung und gleichzeitiger Abspaltung eines Protons in 83 umlagert.

Schema 25:



6.4. Bildung der Allyl-substituierten Propellane

Aus den Dihalogeniden 80a, 76e und 81a konnten durch Umsetzung mit MeLi in Ether bei -10°C über die Carben- bzw. Carbenoid-Zwischenstufe die Allyl-substituierten [1.1.1]-Propellane 56f und 79e als farblose Öle isoliert werden.



56

<u>56</u>	<u>f</u>	<u>g</u>
R	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	$-\text{CH}=\text{CH}_2$
Ausbeute in %	31	-



79

<u>79</u>	<u>e</u>	<u>f</u>
R	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	$-\text{CH}=\text{CH}_2$
Ausbeute in %	56	40 (46)

Eine weitere Umsetzung von 80b zum Ethylen-substituierten Propellan 56g wurde nicht mehr durchgeführt, da, wie beschrieben, die Ausbeute an 80b sehr gering war und 80b zudem nicht in reiner Form isoliert werden konnte.

Die Umsetzung zu 79f wurde zunächst mit den Dihalogeniden 76f und 81b durchgeführt, die ebenfalls nur in geringen Mengen zur Verfügung standen. In beiden Fällen konnte 79f in 40proz. Ausbeute isoliert werden.

In Abb. 10a-b sind die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von 79e abgebildet.

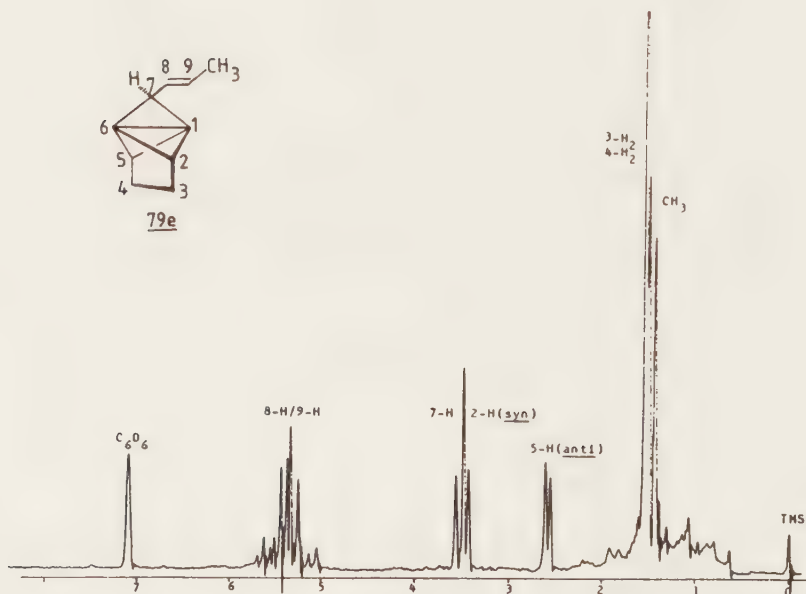


Abb. 10a: ^1H -NMR-Spektrum von 79e in C_6D_6

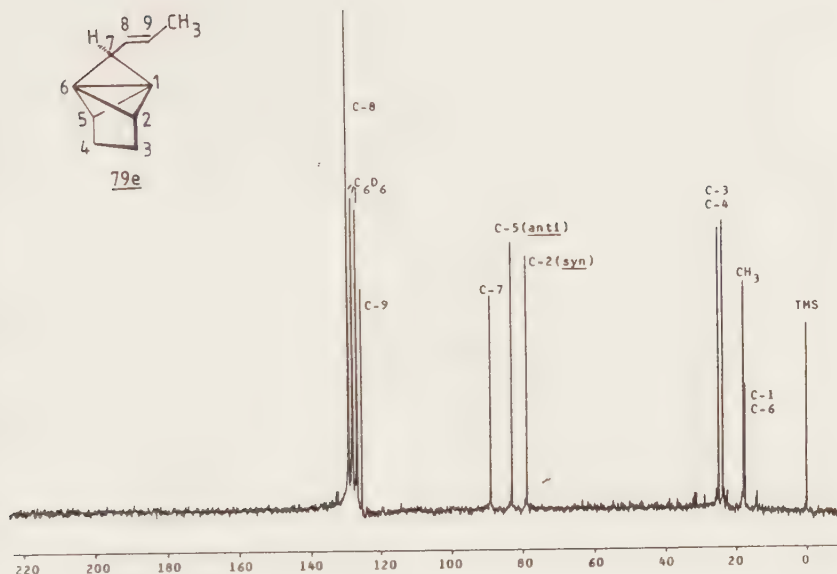
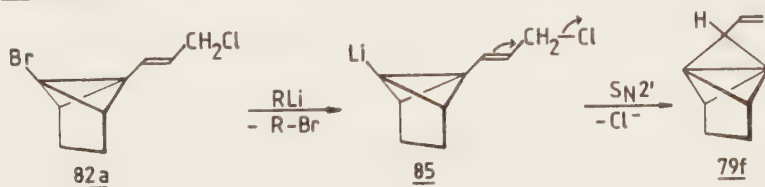


Abb. 10b: ^{13}C -NMR-Spektrum von 79e in C_6D_6

Interessant war die Fragestellung, ob das aus dem beim Hydroxyl-Austausch in größeren Mengen anfallende 82a durch Umsetzung mit einem Metallierungsagens gebildete Anion 85 über eine $\text{S}_{\text{N}}2'$ -Reaktion den Ringschluß zum Propellan (Schema 26) vollziehen kann.

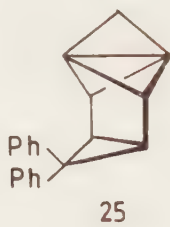
Schema 26:



Tatsächlich wurde durch Umsetzung von 82a mit MeLi das Propellan 79f in 46% isoliert.

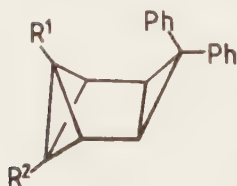
7. Syntheseversuch zu 25

Um weitere Einsicht in die Bindungsverhältnisse von [1.1.1]Propellananen zu erlangen, war zum Abschluß der [1.1.1]Propellan-Synthesen aus Bicyclobutanen die Synthese von 25 geplant.



In 25 sind Brückenkopf-Atome auf Grund der Geometrie des Moleküls anisochron; dadurch wäre die Ermittlung der ^{13}C - ^{13}C -Kopplungskonstanten der Brückenkopf-Atome möglich, die wie die ^1H - ^{13}C -Kopplungskonstante ein Maß für den s-Charakter der Bindung ist ²⁶⁾.

Ausgehend von 86a ⁷⁸⁾ wurde nach Metallierung mit BuLi und Umsetzung mit Paraformaldehyd das Carbinol 86b erhalten, in dem ausschließlich die anti-Position zum Cyclopropanring substituiert war.

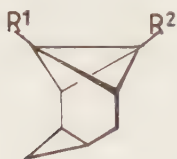


86

<u>86</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>
R ¹	H	H	H	Br
R ²	H	CH ₂ OH	CH ₂ O-OCCH ₃	CH ₂ OH

Doch bereits diese Synthesesequenz bereitete bei der Aufarbeitung beträchtliche Schwierigkeiten. So wurde stets bei der Umsetzung ein Edukt-Produkt-Gemisch im Verhältnis 1:3 isoliert, wobei weder durch Verdopplung der Metallierungszeit noch durch einen großen Überschuß an Paraformaldehyd das 1:3-Verhältnis von 86a und 86b verändert wurde. Belzner ¹⁶⁾ beobachtete bei der Umsetzung von 87a mit

BuLi und Paraformaldehyd ein 1:3-Gemisch der syn- und anti-Produkte 87b und 87c.



87

<u>87</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>
R ¹	H	CH ₂ OH	H
R ²	H	H	CH ₂ OH

Sehr wahrscheinlich ist es nun, daß die Metallierung von 86a mit einem Moläquiv. BuLi in einem 3:1-Verhältnis in anti- und syn-Position erfolgt, wobei auf Grund der sterischen Hinderung durch den endo-Phenylrest kein Angriff der Carbonylverbindung in der syn-Position möglich ist. In diesem Fall wird nach wäßriger Aufarbeitung ein Viertel des eingesetzten Materials rückisoliert. Wenn diese Überlegung stimmt, sollte durch einen Überschuß an Metallierungsreagenz der Produktanteil nicht erhöht werden können. Dieser Versuch konnte jedoch aus Mangel an Ausgangsmaterial im Verlauf dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden.

86a konnte zum Teil durch Kristallisation aus Ethanol vom Carbinol abgetrennt werden. Eine vollständige Trennung gelang jedoch erst durch Destillation, wobei 86b glasartig erstarrend im Rückstand verblieb und mit polymerem Material verunreinigt war. Alle Versuche, 86b in kristalliner Form zu erhalten, scheiterten. Bei Destillations- und Sublimationsversuchen wurde nur Zersetzungsmaterial isoliert.

Da Alkohole oftmals nicht gut kristallisieren, wurde der Versuch unternommen, die Hydroxy-Gruppe zu funktionalisieren. Nach Überführung von 86b in das Acetat 86c sollte eine Kristallisation möglich sein und somit eine Abtrennung von Polymerem gelingen. Danach war geplant, das Acetat durch Reduktion mit LiAlH₄ wieder in das Carbinol 86b zu überführen, das dann in reiner Form anfallen sollte.

Die Bildung des Acetats 86c war zwar erfolgreich, jedoch fiel das Produkt auch hierbei wieder in einer harzigen Form an, das aus den verschiedensten Lösungsmitteln nicht zu Kristallisation gebracht werden konnte.

Schließlich wurden die Reinigungsversuche aufgegeben und 86b zur weiteren Umsetzung in verunreinigter Form eingesetzt. Das nach der Bromierung anfallende Rohprodukt war dann jedoch so stark mit polymerem Material angereichert, daß eine Reinigung von 86d aussichtslos erschien.

25 konnte auf Grund unzureichender Reinigungsmethoden nicht synthetisiert werden.

8. Zusammenfassung der Synthesergebnisse

Die Synthese der Aryl-substituierten Propellane des Typs 9b scheiterte auf der Stufe der Cyclopropanierung zu 28. Die sterische Hinderung an den Olefinen 27 und 32 ließ den Angriff des Carbens nicht zu. Die Cyclopropanierung zu 11 zeigt jedoch, daß der Raumbedarf durch die konformative Anordnung der Chlormethyl-Gruppen im 2,2-Dichlormethyl-ethylen nicht so groß ist, daß eine Carben-Addition nicht mehr erfolgen könnte. Bei Austausch der Aryl-Gruppen gegen weniger sperrige Reste sollte auch die Cyclopropanierung zu 28, und damit die Synthese von 9b möglich sein.

Die Darstellung von Alkyl-substituierten Propellanen des Typs 13b über die Brom-Chlor-Verbindungen 48a-e verlief zufriedenstellend, solange die Reste R nicht zu groß waren. Sie behinderten in 47 den Austausch der Hydroxyl-Gruppe gegen Chlor. Für tertiäre Alkyl-Carbinole ist dieser Syntheseweg nicht mehr geeignet.

Für die Synthese der Aryl- und Allyl-substituierten Propellane 13b und insbesondere 15b hatte sich der

"Carben-Weg" als ausgesprochen erfolgreich erwiesen. In der Chlorierungsreaktion zu 59 und 76 ist einer Umsetzung mit NCS/Dimethylsulfid der Vorzug zu geben, da hierbei die aus dem Chlorierungsreagens gebildeten Produkte durch wäßrige Extraktion sehr leicht abgetrennt werden können.

Ein nicht zu unterschätzendes Problem stellt die Isolierung und Reinigung von Propellanen und deren Vorstufen dar, wenn durch die Reste R das Molekulargewicht der Verbindungen anwächst. Den für eine destillative Reinigung benötigten Temperaturen hielten die Substanzen meist nicht stand und auch die Kristallisation der durchwegs zähen Öle bereitete erhebliche Schwierigkeiten. Unüberwindbar erwies sich dieses rein präparative Problem bei der Synthese von 25.

9. Spektroskopische Eigenschaften von [1.1.1]Propellanen

9.1. Kernresonanzspektren

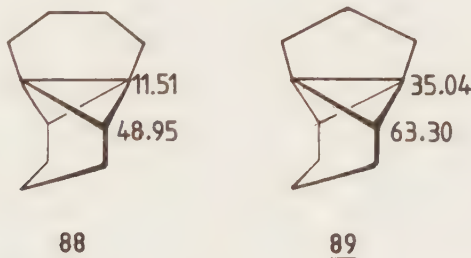
In Tab. 2 sind die wichtigsten ^{13}C -NMR-Daten der verschiedenen [1.1.1]Propellane denen der entsprechenden Bicyclobutane gegenübergestellt.

Tab. 2: ^{13}C -NMR-Daten von Bicyclobutanen und [1.1.1]Propellanen - die in Klammern angegebenen Werte geben die $\Delta\delta$ -Werte (Propellan - Bicyclobutan) wieder

 -3 33 <u>14a</u>⁷⁹ (CDCl_3)	 1.2 (+4) 73.8 (+41) <u>9a</u>⁴⁹ (C_6D_6)
 5.9 40.3 <u>12a</u>⁷⁹ (CDCl_3)	 66.6 9.4 (+3.5) 86.5 (+46.2) <u>13a</u>¹³ (C_6D_6)
 2.4 34.0 <u>36a</u>⁷⁹ (CDCl_3)	 70.7 11.8 (+9.4) 84.1 (+50.1) <u>15a</u>¹³ (C_6D_6)

Im Vergleich zwischen Bicyclobutanen und Propellanen weisen die ^{13}C -NMR-Spektren für die "Flanken" die gravierendsten Unterschiede auf. Mit chemischen Verschiebungen, die zwischen $\delta = 74 - 86$ liegen, zeigen die Propellane Extremwerte für aliphatische Kohlenwasserstoffe. Der bemerkenswerte Tieffeldshift von 40 - 50 ppm gegenüber den entsprechenden Bicyclobutanen verdeutlicht einmal mehr die drastische Änderung der elektronischen Struktur, die durch die zusätzliche Überbrückung der Zentralbindung hervorgerufen wird. Sie wirkt sich auch auf die "Spitzen"-Positionen aus, die mit chemischen Verschiebungen von 67 - 70 ppm ebenfalls eine starke Entschirmung erfahren.

Tieffeldverschiebungen für Positionen, die in die invertierte Geometrie involviert sind, wurden für alle Kleinringpropellane gefunden (6,9,10,25,80,81,82). Stellvertretend für sie seien die zu 13a höheren Homologen, das [4.1.1]Propellan 88 ⁸³⁾ und das [3.1.1]Propellan 89 ⁵⁷⁾ gegenübergestellt.

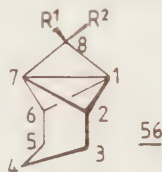


Sie bestätigen die Beobachtung, daß die Entschirmung umso stärker ausgeprägt ist, je kleiner die überbrückenden Ringe werden. So resultiert aus der Verengung des Viermethylenrings in 88 zur Dreimethylenbrücke in 89 eine Tieffeldverschiebung von 14 ppm, die in linearer Beziehung ihren Maximal-Wert bei 13a erreicht.

Schwächere Effekte zeichnen sich für die Brückenkopf-Positionen ab. Die ihnen zuzuordnenden Signale sind zwar ebenfalls zu tiefem Feld verschoben, weisen jedoch gegenüber den Bicyclobutanen nur Differenzen von 4 - 10 ppm auf.

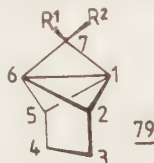
Die im Verlauf dieser Arbeit neu synthetisierten [1.1.1]Propellane 56 und 79 wurden im wesentlichen an Hand ihrer spektroskopischen Eigenschaften identifiziert. Tab. 3 und Tab. 4 geben einen Überblick über die ^{13}C -NMR-Daten der substituierten Propellane 56 und 79.

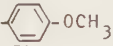
Tab. 3: Ausgewählte ^{13}C -chemische Verschiebungen von 56 in C_6D_6 (δ -Werte)



Nr.	R ¹	R ²	C-1/C-7	C-2(<u>syn</u>)	C-6(<u>anti</u>)	C-8
<u>13a</u> ^{a)}	H	H	9.40	86.5		66.6
<u>56a</u>	H	-CH ₃	15.05	81.90	84.66	76.23 (75.1) ^{b)}
<u>56b</u>	H	-CH(CH ₃) ₂	14.21	81.78	85.05	91.96 (94.5)
<u>56c</u>	H		13.75	81.84	85.17	90.56 (89.8)
<u>56d</u>	H	-Ph	14.96	82.46	86.11	87.26 (88.9)
<u>56f</u>	H	-CH=CH-CH ₃	15.14	81.99	85.51	83.42 (83.8)

Tab. 4: Ausgewählte ^{13}C -chemische Verschiebungen von 79 in C_6D_6 (δ -Werte)



Nr.	R ¹	R ²	C-1/C-6	C-2(<u>syn</u>)	C-5(<u>anti</u>)	C-7
<u>15a</u> ^{a)}	H	H	11.8	84.1		70.7
<u>79a</u>	H		17.76	79.36	84.5	90.75 (93) ^{b)}
<u>79c</u>	-Ph	-Ph	22.75	82.27		110.71 (115)
<u>79e</u>	H	-CH=CH-CH ₃	17.33	78.78	82.93	88.87 (88)
<u>79f</u>	H	-CH=CH ₂	17.43	79.33	83.05	89.23 (93)

a) Lit ¹³⁾

b) Werte in Klammern sind berechnet mit Inkrementsystem

Augenfälligstes Merkmal der in Tab. 3 und 4 zusammengestellten Daten sind die extremen Tieffeld-Werte von $\delta = 80 - 110$ für die "Spitzen"-Positionen 8 bzw. 7. Sie sind die Folge der bereits erwähnten Abschirmung durch das Propellan-Gerüst, die nun noch verstärkt wird durch zusätzliche Substituenten. Unter Zugrundelegung der chemischen Verschiebung der unsubstituierten Propellane 13a und 15a wurden für diese Positionen die ^{13}C -chemischen Verschiebungen berechnet; für Alkyl-substituierte Propellane nach der Grant-Paul-Methode, für Aryl- und Allyl-substituierte Propellane unter Zuhilfenahme von Substituenteneffekt-Tabellen ⁸⁴⁾. Die experimentellen Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenze mit den berechneten gut überein, so daß eine eindeutige Zuordnung für die Positionen 8 bzw. 7 vorgenommen werden konnte.

Die chemischen Verschiebungen für die "Flanken" zeigten, wie zu erwarten war, keinen großen Unterschied gegenüber den unsubstituierten Propellanen. Sie liegen bei $\delta = 79 - 86$. Für die monosubstituierten Propellane ist die magnetische Äquivalenz der Positionen 2 und 6 bzw. 2 und 5 aufgehoben. Sie liegen gegenüber dem Rest R in syn- und anti-Stellung und weisen im ^{13}C -NMR-Spektrum zwei deutlich getrennte Signale auf. Die gegenüber den Flanken-Signalen von 13a und 15a um konstant 5 ppm hochfeldverschobenen Peaks können der syn-2-Position zugeordnet werden. Hier macht sich ein γ -syn-Effekt bemerkbar, der im wesentlichen durch die sterische Wechselwirkung des Protons der C-2-Position mit H-Atomen des Substituenten ausgelöst wird ⁸⁵⁾. Dabei verursacht die Elektronenabstoßung eine Polarisierung der C-H-Bindungen unter Erhöhung der Elektronendichte an den beiden beteiligten Kohlenstoff-Atomen. Für die anti-ständigen Positionen kommt dieser Effekt nicht zum Tragen. So entsprechen die chemischen Verschiebungen von anti-C-6 (56) bzw. anti-C-5 (79), mit einer Maximalabweichung von 1 ppm, denen der Flankensignale von 13a und 15a.

Signale für die Brückenkopf-Positionen sind gegenüber 13a und 15a um $\delta = 5 - 7$ zu tiefem Feld verschoben. Im Fall der zweifachen Phenyl-Substitution erhöht sich dieser Tieffeldshift auf 11 ppm.

Während sich auch bei den hier synthetisierten [1.1.1]Propellanan die drastische Änderung der elektronischen Struktur beim Übergang Bicyclobutan - [1.1.1]Propellan in den ^{13}C -chemischen Verschiebungen widerspiegelt, steht eine Erklärung für dieses Phänomen derzeit noch aus. Die Studie ⁸⁶⁾ des Festkörper- ^{13}C -NMR-Spektrums von 9a zeigte jedoch, daß die extreme Tieffeld-Verschiebung der CH_2 -Gruppen im wesentlichen durch paramagnetische Beiträge im Abschirmungsterm verursacht wird.

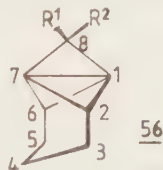
Weniger spektakuläre Unterschiede zwischen Bicyclobutanen und [1.1.1]Propellanan treten in den ^1H -NMR-Spektren auf (Tab. 5). Doch auch hier wird die elektronische Umstrukturierung im Propellan-Gerüst durch einen Tieffeldshift der Flankenprotonen sichtbar.

Tab. 5: ^1H -NMR-Daten von Bicyclobutanen und [1.1.1]Propellanan - die in Klammern angegebenen Werte geben die $\Delta\delta$ -Werte (Propellan - Bicyclobutan) wieder

 0.49 (endo) 1.50 (exd) <u>14a</u> ⁷⁹ (CDCl_3)	 2.57 (+1.07 bzw. 2.06) <u>9a</u> ⁴⁹ (C_6D_6)
 2.25 <u>12a</u> ⁷⁹ (CDCl_3)	 1.55 2.75 (+ 0.5) <u>13a</u> ¹³¹ (C_6D_6)
 1.91 <u>36a</u> ⁷⁹ (CDCl_3)	 2.32 2.73 (+ 0.82) <u>15a</u> ¹³¹ (C_6D_6)

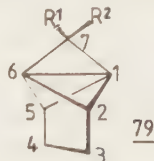
Die Tab. 6 und 7 fassen die chemischen Verschiebungen der substituierten Propellane 56 und 79 zusammen.

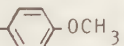
Tab. 6: Ausgewählte ^1H -chemische Verschiebungen (δ -Werte) von 56 in C_6D_6



Nr.	R ¹	R ²	8-H	2-H(<u>syn</u>)/6-H(<u>anti</u>)
<u>13a</u>	H	H	1.55	2.75
<u>56a</u>	H	-CH ₃	2.10	3.56 2.52
<u>56b</u>	H	-CH(CH ₃) ₂	1.90	3.48 2.49
<u>56c</u>	H		1.98	3.50 2.50
<u>56d</u>	H	-Ph	3.41	3.41 2.72
<u>56f</u>	H	-CH=CH-CH ₃	2.73	3.65 2.62

Tab. 7: Ausgewählte ^1H -chemische Verschiebungen (δ -Werte) von 79 in C_6D_6



Nr.	R ¹	R ²	7-H	2-H(<u>syn</u>)/5-H(<u>anti</u>)
<u>15a</u>	H	H	2.52	2.73
<u>79a</u>	H		4.22	3.37 2.74
<u>79c</u>	-Ph	-Ph	-	3.05
<u>79e</u>	H	-CH=CH-CH ₃	3.53	3.45 2.59
<u>79f</u>	H	-CH=CH ₂	3.80	3.40 2.57

Augenfälligstes Merkmal dieser Spektren ist die große Differenz von durchschnittlich 80 Hz zwischen den chemischen Verschiebungen von 2-H und 6-H (bzw. 2-H und 5-H). Beide Signale weisen in ihrer Multipllett-Struktur eine Dublett-Aufspaltung mit einer Kopplungskonstante von ca. 5 Hz auf, die auf eine W-Kopplung mit dem benachbarten Flanken-Proton zurückzuführen ist. Eine sichere Zuordnung von 2-H und 6-H (bzw. 2-H und 5-H) kann nicht vorgenommen werden. Während das tieffeldverschobene Signal unabhängig von der Art des Restes R bei $\delta = 3.5 \pm 0.1$ (bzw. $\delta = 3.4 \pm 0.05$) erscheint, liegt das zweite Flankensignal bei $\delta = 2.6 \pm 0.1$ und besitzt damit die gleiche chemische Verschiebung wie das unsubstituierte Propellan 13a bzw. 15a. Anisotropie-Effekte die durch π -elektronentragende Substituenten denkbar wären, sind nicht zu beobachten. Möglich ist jedoch, daß die Bindungspolarisation der zum Substituenten syn-stehenden CH-Gruppierung, die bereits im ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet wurde, auch hier für die Aufspaltung verantwortlich ist. Dabei bewirkt die sterische Wechselwirkung zwischen Proton am Substituenten und syn-Flankenproton die Elektronendichteverminderung am H-Atom. Dementsprechend müßte dem syn-2-Proton das tieffeldverschobene Signal zugeordnet werden.

Die gegenüber 13a und 15a beobachteten Tieffeldverschiebungen für die Position 8 bzw. 7 werden durch mehr oder weniger starke Substituenten-Effekte des Restes R bestimmt.

9.2. Infrarotspektren

Weitere Erkenntnis über die Struktur von [1.1.1]Propellanen kann auch mit Hilfe der Infrarot-Spektroskopie gewonnen werden. Charakteristisch in diesen IR-Spektren ist eine intensive Bande im Bereich von 600 cm^{-1} ^{8,13}).

Sie kann einer asymmetrischen Streckschwingung der Zentralbindung zugeordnet werden ⁸⁷⁾, wie sie in Abb. 11 skizziert ist.



Abb. 11: "Propellanschwingung" in 9a

Neuere SCF-Rechnungen ⁸⁸⁾, unter Verwendung des 6-31G^x-Basissatzes, ergaben für diese Schwingung eine starke Änderung des Dipolmoments, die für die große Intensität dieser Bande verantwortlich ist. Die Änderung des Dipolmoments kann mit der Ladungsverteilung im Molekül in Beziehung gesetzt werden. Daraus resultiert für die Brückenkopf-Position eine ungewöhnlich hohe Elektronendichte, während im Bereich der Methylengruppen in 9a ein relativ großer Elektronenmangel vorliegt. Diese Ergebnisse sind in vollem Einklang mit den ¹³C-NMR-Daten der Propellane, in denen der Tieffeldshift der Methylengruppen eine ladungsarme Umgebung signalisiert, während die Brückenkopf-Kohlenstoffe durch eine hohe Elektronenpopulation abgeschirmt sind.

Die für die verschiedenen [1.1.1]Propellane ermittelten Wellenzahlen der "Propellan"-Schwingung sind in Tab. 8 zusammengefaßt.

Tab. 8: Wellenzahlen der antisymmetrischen Streckschwingung von [1.1.1]Propellanen

Nr.	$\nu [\text{cm}^{-1}]$
<u>9a</u>	603
<u>13a</u>	595
<u>15a</u> ^{a)}	609
<u>79c</u>	635

a) Lit. ¹⁶⁾

9.3. Photoelektronenspektren

Von den Propellanen 9a⁸⁹⁾, 13a und 15a¹⁶⁾ wurden Photoelektronenspektren aufgenommen. Die ersten Ionisierungspotentiale liegen bei 9.71 eV, 9.35 eV und 9.50 eV. Allen drei Spektren ist gemeinsam, daß die Halbhöhenbreite dieser ersten Bande auffallend schmal ist. Sie beträgt für 9a, 13a bzw. 15a 0.25 eV⁸⁹⁾, 0.29 eV bzw. 0.28 eV¹⁶⁾, während für das Bicyclobutan und gesättigte Kohlenwasserstoffe Werte von 0.7 eV typisch sind⁹⁰⁾. Diese Anomalie läßt den Schluß zu, daß die Ionisierung der Propellane, d.h. die Elektronenabgabe aus dem HOMO, nur zu einer geringfügigen Änderung der Geometrie des Propellan-Gerüsts führt. Das experimentelle Ergebnis wurde durch theoretische Betrachtungen bestätigt, wobei durch Übergang von 9a zum Radikalkation die Zentralbindungslänge nur um 3.5 pm verkürzt wird. Zwei Ursachen können für diesen Effekt diskutiert werden. Zum einen läßt die starre Käfigstruktur der Propellane wenig Spielraum für eine geometrische Verzerrung. Zum anderen kann die Erhaltung der Molekül-Geometrie bei der Ionisation auch darauf zurückgeführt werden, daß das HOMO der [1.1.1]Propellane einen nichtbindenden oder schwach antibindenden Charakter besitzt, wie er auch in den bereits erwähnten früheren Rechnungen vorhergesagt wurde^{17,18,21)}.

10. Kristallstruktur von 79c

An 79c wurde von Dr.K.Polborn eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Die Einheitszelle enthielt zwei unabhängige Moleküle 79cA und 79cB, deren Strukturen in Abb. 12 dargestellt sind.

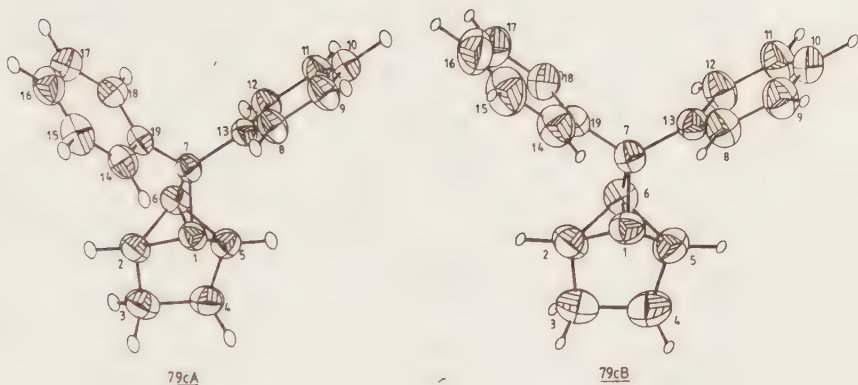


Abb. 12: Ortep-Plot der Röntgenstruktur von 79cA und 79cB

Die Tabellen 9, 10 und 11 enthalten repräsentative Bindungslängen, Bindungswinkel und Diederwinkel. Die vollständigen Strukturdaten sind im Anhang (S. 234) zusammengefaßt.

Tab. 9: Ausgewählte C-C-Bindungslängen (Å)

Bindung	Abst. <u>79cA</u>	Abst. <u>79cB</u>
1 - 6	1.592 (4)	1.586 (4) ^{a)}
1 - 7	1.529 (5)	1.517 (5)
6 - 7	1.521 (4)	1.524 (5)
1 - 2	1.534 (4)	1.526 (5)
1 - 5	1.530 (4)	1.524 (4)
2 - 6	1.517 (4)	1.525 (6)
5 - 6	1.528 (5)	1.523 (4)

a) Zahlen in Klammern sind die geschätzten Standardabweichungen der letzten signifikanten Stelle

Tab. 10: Repräsentative CCC-Bindungswinkel ($^{\circ}$)
für 79cA und 79cB

CCC-Winkel	Betrag <u>79cA</u>	Betrag <u>79cB</u>
13-7-19	113.1 (2)	114.3 (3) ^{d)}
14-19-7	120.6 (2)	120.0 (2)
8-13-7	118.7 (2)	119.4 (2)
18-19-7	119.4 (2)	120.0 (2)
12-13-7	121.2 (2)	120.6 (2)
19-7-6	118.0 (2)	117.1 (2)
13-7-6	117.5 (2)	118.2 (2)
6-7-1	62.9 (2)	62.9 (2)
6-2-1	62.9 (2)	62.7 (2)
6-5-1	62.7 (2)	62.7 (2)
2-1-7	97.2 (2)	98.2 (3)
2-6-7	98.3 (2)	97.9 (2)
2-1-6	58.0 (2)	58.6 (2)
2-6-1	59.1 (2)	58.7 (2)
7-6-1	58.8 (2)	58.4 (2)
7-1-6	58.3 (2)	58.8 (2)

Tab. 11: Diederwinkel θ ($^{\circ}$) in 79cA und 79cB

Diederwinkel	<u>79cA</u>	<u>79cB</u>
C2-C1-C6-C5	111.31	111.36
C2-C1-C6-C7	123.98	124.39
C5-C1-C6-C7	124.71	124.25
C2-C5-C7-C13-C8	67.39	84.06
C2-C5-C7-C19-C14	77.67	90.93
C8-C13-C7-C19-C14	78.41	113.39

Wie aus Tab. 10 ersichtlich, ist der Winkel, den die beiden Phenyl-Reste über der C-7-Position aufspannen, in 79cB etwas größer als in 79cA. Eine deutlichen Unterschied weisen die Moleküle in der Stellung der Phenyl-Reste zueinander auf. Aus Abb. 12 ist unschwer zu erkennen, daß die Benzolringe in 79cA und 79cB in unterschiedlichem Ausmaß gegeneinander verdreht sind. Die Diederwinkel (Tab. 11) zwischen der Ebene C2-C5-C7 und den Benzolring-Ebenen erfassen diesen Unterschied zahlenmäßig. In 79cA sind die Phenyl-Reste um 78.4° gegeneinander verdreht; bei 79cB beträgt dieser Winkel 113.4° .

Im Propellan-Gerüst differieren beide Moleküle im Rahmen der Meßgenauigkeit nur unwesentlich. Für die zentrale Propellan-Bindung wurde eine Bindungslänge von $1.59 \text{ \AA}$ ermittelt und entspricht damit dem in 15a gemessenen C1-C6-Abstand ¹⁶⁾. Mit dem für 9a aus Rechnungen ^{17,20)} sowie IR- ⁸⁸⁾ und Mikrowellenspektroskopie ⁹¹⁾ übereinstimmend ermittelten Zentralbindungsabstand von $1.60 \text{ \AA}$ liegt sie damit in gleicher Größenordnung. Die [1.1.1]-Propellane unterscheiden sich, was die Länge der Zentralbindung anbelangt, nur wenig von anderen [k.1.1]Propellanen (Tab. 12). Ihnen gegenüber ist die Brückenkopfbindung nur wenig aufgeweitet, während sie im Vergleich zu Bicyclobutanen als deutlich gedehnt erscheint.

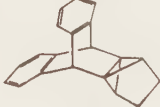
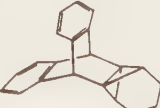
Die Seitenbindungsabstände der Propellaneinheit in 79c differieren unter dem Einfluß der Phenyl-Gruppen geringfügig. Sie liegen im Durchschnitt und unter Berücksichtigung einer Fehlergrenze von $0.004 \text{ \AA}$ bei $1.525 \text{ \AA}$ und weichen damit nicht wesentlich von denen der Bicyclobutane ab.

Während in 9a alle Diederwinkel 120° betragen, ist der Interplanarwinkel C2-C1-C6-C5 durch den Klammereffekt der Zweikohlenstoffbrücke C3-C4 in 79c auf 111.3° verkleinert. Die beiden anderen Winkel sind auf 124° aufgeweitet (Tab. 11). Interplanarwinkel in dieser Größenordnung wurden bis dato nur bei Bicyclobutanen beobachtet, die in der endo-Position sperrige Substituenten tragen ⁹²⁾.

In Abb. 12 ist auch erkennbar, daß die Atome C-1

und C-6 "invertiert" sind, d.h. alle vier Substituenten in eine Raumhälfte weisen. Die Ebene C2-C5-C7 schneidet also die Bindung C1-C6; der Abstand der Ebene zu C-1 beträgt 0.79 Å. Dieser Abstand ist eine Kenngröße für den Inversionsgrad des Tetraeders. Ein Vergleich in Tab. 12 mag verdeutlichen, daß mit einem d-Wert von 0.79 Å in 79c wie auch in 15a eine "Inversion" vorliegt, die in diesem Ausmaß bisher noch nicht beobachtet wurde.

Tab. 12: Strukturelle Kenngrößen einiger Bicyclobutane und Propellane (Daten in Å)

Struktur	Länge der Zentralbindung	Inversionsparameter d	Literatur
	1.50	-	93
	1.45	-	94
	1.55	0.32	95
	1.54	0.31	96
	1.57	0.39	19
	1.60	-	88
	1.59	0.79	16
	1.59	0.79	-

11. Thermolyse substituierter [1.1.1]Propellane

11.1. Rekapitulation bekannter Thermolyse-Ergebnisse

Erste Untersuchungen über das thermische Verhalten der [1.1.1]Propellane 13a und 15a, sowie des Grundkörpers 9a stammen von Szeimies und Belzner ²⁹⁾. Hierin wird ersichtlich, daß eine in C_6D_6 durchgeführte Thermolyse von 13a zu dem Isomerisierungsprodukt 90 führt und damit das Analogon zu 67 bildet, das von Wiberg ¹²⁾ bei der Thermolyse von 9a isoliert wurde.



90



67

Weitere Untersuchungen ²⁹⁾ ließen erkennen, daß diese Produkte in elektrophil katalysierten Prozessen entstanden sind. Reproduzierbare Ergebnisse wurden schließlich in Gasphasenthermolysen erhalten, bei denen unerwünschte elektrophile Isomerisierungen weitgehend ausgeschlossen werden können. So ergab die Thermolyse von 13a bei $370^{\circ}C$ eine 3:2-Mischung aus bicyclischem Dien 91a und Allen 92a, während bei Erhöhung der Temperatur 92a als alleiniges Produkt isoliert wurde. Diese Ergebnisse sprechen dafür, daß 91a als Primärprodukt entsteht und dann durch weitere thermische Beanspruchung zu 92a isomerisiert.



91a



92a

Thermisch stabiler erwies sich 15a, das eine Pyrolyse bei 370°C nahezu unersetzt überstand. Erst bei 430°C wurde eine 1:3-Mischung aus 15a und 1,2-Divinylcyclopropan 93a isoliert. Schließlich lieferte die Gasphasenthermolyse von 9a bei 430°C das Dimethylen-cyclopropan 66 als Isomerisierungsprodukt.



93a



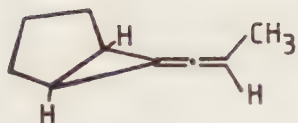
66

Im Zuge der vorliegenden Arbeit sollten nun auch die Alkyl-, Aryl-, Diaryl- und Allyl-substituierten Propellane 56a, 56d, 56f, 79c und 79e einer Thermolyse unterzogen werden, und durch Vergleich mit den Isomerisierungsprodukten 91 - 93 ein eventuell auftretender Substituenteneinfluß diskutiert werden.

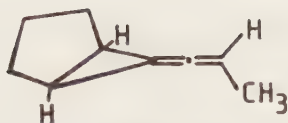
11.2. Durchführung und Ergebnisse der Versuche

Wie bereits erwähnt, bestand die Notwendigkeit, die Pyrolyse im Fluß-System durchzuführen. Dazu wurde das jeweilige Propellan bei 10^{-3} Torr durch ein, im elektrischen Ofen beheizbares Quarzrohr destilliert und die Thermolyse-Produkte in einer auf -78°C gekühlten Vorlage aufgefangen.

Die Gasphasenthermolyse von 56a bei 340°C lieferte ein 1:3-Gemisch aus nichtisomerisiertem 56a und einem Gemisch der Allene 92b-syn und 92b-anti. Eine Temperaturerhöhung auf 360°C führte zur vollständigen Umlagerung von 56a, wobei ausschließlich das Allen-Gemisch gebildet wurde. Ein doppelter Satz intensitätsähnlicher Linien im ^{13}C -NMR-Spektrum dieses Gemisches deutet an, daß die Stereoisomeren als 1:1-Mischung entstehen.



92b-syn



92b-anti

Die Isomerisierung zum Dien 91b wurde nicht beobachtet. Es wurde weder als Primärprodukt gebildet, wie die Thermolyse bei 340°C bewies, noch als Umlagerungsprodukt das Allens 92b registriert, das eine nochmalige Thermolyse bei 400°C zur Hälfte unzerstört überstand, während sich der restliche Anteil aus mehreren, nicht identifizierbaren olefinischen Produkten zusammensetzte.

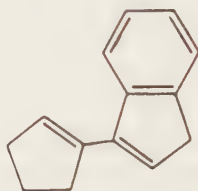


91b

Schwierig gestaltete sich die Thermolyse der höher substituierten Propellane, die auf Grund ihrer Schwerflüchtigkeit höhere Destillationstemperaturen erforderlich machten. Dies birgt jedoch die Gefahr, daß Isomerisierungen, die auch elektrophiler Natur sein können, bereits im Destillationsgut vor Überführung des Materials in die Gasphase auftreten. Als notwendig erwies sich bei diesen Thermolysen eine Blitzdestillation, bei der das Propellan schnellstmöglich in die Gasphase übergeführt werden kann. Auf diese Weise wurden für 56d und 79c reproduzierbare Ergebnisse erhalten, wobei jedoch der thermolysierte Anteil 25% nicht überschritt. Der Rest unterlag bereits im Destillationskolben der Polymerisation.

Die Thermolyse von 56d lieferte bei 400°C ein Isomerisierungsprodukt, dessen Strukturaufklärung einige

Probleme bereitete. Bereits das ^1H -NMR-Spektrum ließ erkennen, daß keines der bekannten Strukturmuster vorhanden war. So erschienen bei relativ tiefem Feld drei deutlich separierte Multipletts mit $\delta = 1.95$, 2.45 und 2.75 , die weder mit einem Dien vom Typ 91 noch einem Allen der Struktur 92 in Einklang zu bringen waren, da deren Alkylprotonen bei höherem Feld absorbieren. Auch olefinische Signale, denen durch Integration zwei Protonen zugeordnet werden mußten, widersprachen auf Grund ihres Kopplungsmusters der Allen- oder Dienstruktur. Weiterhin auffällig war ein enges Multiplett bei $\delta = 3.31$, das sehr gut mit der chemischen Verschiebung einer benzyllischen CH_2 -Gruppe zu vereinbaren war. Während im ^1H -NMR-Spektrum auch die Multiplett-Struktur im Aromatenbereich eine, gegenüber 56d stärkere Aufspaltung aufwies, ließ das ^{13}C -NMR-Spektrum klar erkennen, daß die Monosubstitution des Phenylrestes in 56d verloren war und stattdessen ein 1,2- oder 1,3-substituierter Aromatenteil im Thermolyseprodukt vorhanden sein mußte. Mit diesen Informationen konnte dem Isomerisierungsprodukt von 56d durch einen Spektrenvergleich eindeutig die Struktur des Inden-Abkömmlings 94 zugeordnet werden.



94

Charakteristisch für diese Verbindung sind im ^1H -NMR-Spektrum die drei Multipletts, die den CH_2 -Gruppen im Cyclopenten-Ring entsprechen, das schwach aufgespaltene Signal bei $\delta = 3.31$ das für die Inden- CH_2 -Position typisch ist, sowie die Multiplett-Aufspaltung im Aromatenbereich. Auch die ^{13}C -NMR-Daten sind in vollem Einklang mit dieser Struktur.

Ebenso unerwartet waren die Ergebnisse, die sich bei der Thermolyse von 79c bei 400°C ergaben. Auch hier ließ sowohl das ^1H -NMR- als auch das ^{13}C -NMR-Spektrum klar erkennen, daß keines der von Belzner ²⁹⁾ beobachteten Thermolyseprodukte gebildet wurde. In diesem Fall würde für das durch zwei Methylengruppen überbrückte [1.1.1]Propellan 79c das 1,2-Divinylcyclopropan 93b als Analogon zu 93a erwartet. Dieser Struktur widersprach das ^1H -NMR-Spektrum, das im olefinischen Bereich lediglich ein Triplett bei $\delta = 6.85$ aufwies. Auch eine Isomerisierung unter Einbeziehung der Aromaten, wie bei 94 konnte ausgeschlossen werden, da die Intensitätsverteilung der Aromaten-Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum zeigte, daß die Monosubstitution der beiden Phenylreste erhalten geblieben war.



93b

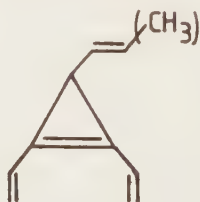


95b

An Hand der spektroskopischen Daten konnte das Thermolyseprodukt als 6-Diphenylmethylenbicyclo[3.1.0]hexen 95b identifiziert werden. Diese Zuordnung wurde vor allem durch das Kopplungsmuster im aliphatischen Bereich des ^1H -NMR-Spektrum gefestigt. In der Multipllett-Aufspaltung von 4-H₂ bei $\delta = 1.83$ ist deutlich die Kopplung zu 5-H, mit einer Kopplungskonstante von $J = 6$ Hz zu erkennen. Das für die Position 3 vorliegende Multipllett bei $\delta = 2.47$ weist die Kopplung zu 2-H ($J = 4$ Hz) auf. Die Signale für 5-H und 2-H erscheinen als Triplets bei $\delta = 2.73$ ($J = 6$ Hz) und $\delta = 6.85$ ($J = 4$ Hz). Auch die chemischen Verschiebungen im ^{13}C -NMR-Spektrum bestätigten diese Strukturzuordnung. 95b, das als gelbes Öl anfiel, war überraschend stabil.

Es überstand spektroskopische Messungen in CDCl_3 ohne Schaden zu nehmen und erwies sich thermisch als relativ unempfindlich.

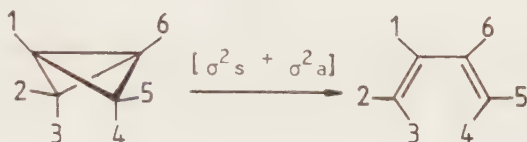
Weniger erfolgreich verliefen die Gasphasenthermolysen der Allyl-substituierten Propellane 56f und 79e. Während die Thermolyseprodukte in der auf -78°C gekühlten Vorlage eine hellgelbe Farbe aufwiesen, wurde beim Auftauen eine deutliche Farbveränderung beobachtet, die bereits vermuten ließ, daß die gebildeten Primärprodukte temperaturlabil und/oder lichtempfindlich sind und zu nachgeschalteten Isomerisierungen neigen. Eine Probe der bei Raumtemperatur tiefroten Öle zersetzte sich in CDCl_3 unter spontaner Schwarzfärbung. In C_6D_6 blieb die Rotfärbung erhalten; die ^1H -NMR-Spektren dieser Proben wiesen jedoch breite Signalberge im aliphatischen und olefinischen Bereich auf, die entweder auf eine Vielzahl von Verbindungen oder auf polymeres Material schließen lassen. Eine Identifizierung der Primärprodukte sollte jedoch durch ständige Handhabung des Materials bei tiefer Temperatur möglich sein. Aus Mangel an Propellan 56f bzw. 79e konnten weitere Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden. So blieb die Vermutung, daß das zu 93a analoge 93c aus 79e entstanden sein könnte, vorerst ungeklärt; die Struktur von 93c ist aber im Einklang mit der großen Instabilität des Thermolysats, da sich bereits 93a als sehr luftempfindlich, in CDCl_3 zersetzbar und zur Polymerisation neigend erwiesen hatte.



93c

11.3. Mechanistische Betrachtung und Diskussion der Thermolyseprodukte

Die thermisch Umlagerung von Bicyclo[1.1.0]butan zum Butadien kann nach den Regeln zur Erhaltung der Orbital-symmetrie ⁹⁷⁾ als konzertierter $[\sigma^2_s + \sigma^2_a]$ -Prozeß angesehen werden.

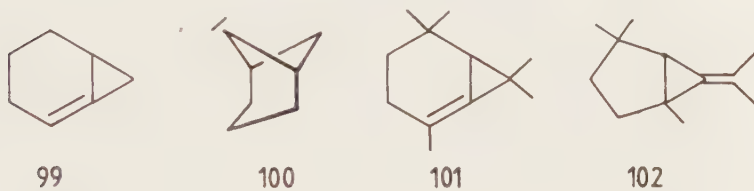


Auch der stereochemische Ablauf der Thermolyse von 13a ⁹⁸⁾ und 36a ⁹⁹⁾ gehorcht diesen Regeln.

Während für die thermische Isomerisierung der Propellane 56a, 56d und 79c grundsätzlich zwei Mechanismen in Betracht kommen, sei zunächst diese Bicyclobutan-Butadien-Umlagerung diskutiert, in der stets die Zentralbindung des Propellans erhalten bleibt.

Dabei ist für 56a und 56d, wie in Schema 27 skizziert, die symmetrieerlaubte Umwandlung zu 96 möglich. Demgegenüber ist die Öffnung der zweiten Bicyclobutan-Einheit, zu 91 nach den Woodward-Hoffmann-Regeln verboten. Für 96, das eine relativ instabile Zwischenstufe darstellen sollte, eröffnen sich zwei Wege zur Umlagerung. Durch Spaltung der C-1 - C-6-Bindung kann es via Diradikal 97 in einer reversiblen Reaktion in das Dien 91 übergehen. Erfolgt die Öffnung der C-6 - C-7-Bindung, wird über Diradikal 98 in einer Dimethylen cyclopropan-Vinylidencyclopropan-Umlagerung ¹⁰⁰⁾, das Allen 92 gebildet.

Die sofortige Umlagerung von 96a ist im Einklang mit der von Musso¹⁰¹⁾ beschriebenen Kurzlebigkeit des $\Delta^{1,2}$ -Norcarens 99, das bei der Isomerisierung des Carbens 100 nur als Zwischenstufe durchlaufen wird und nicht abfangbar ist. Demgegenüber erwies sich das von Köbrich¹⁰²⁾



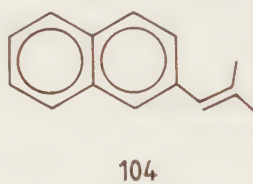
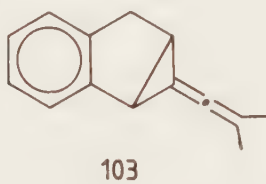
synthetisierte pentamethylsubstituierte Brückenkopfolefin 101 als bemerkenswert stabil, war bei Raumtemperatur tagelang haltbar und isomerisierte erst bei 100°C unter Bildung der exo-Methylenverbindung 102.

Ein Substituenteneinfluß läßt sich auch bei der Thermolyse der Methyl- und Phenyl-substituierten Propellane 56a und 56d erkennen. Die Methyl-substituierte Doppelbindung sowohl in 96b als auch in 92b bewirkt eine deutliche Stabilisierung und führt zur Bildung des thermodynamisch stabilsten Produkts 92b. Die Dienzwischenstufe 91b wurde nicht beobachtet. Die höhere Substitution der Doppelbindung scheint jedoch die Stabilität von 96b nicht soweit zu beeinflussen, daß es isoliert werden könnte.

Der Reaktionsverlauf von 56d zum Cyclopentyl-inden 94 ist weit schwieriger zu deuten. So stellt sich zunächst die Frage, aus welchem der drei möglichen Primärprodukte die Umlagerung zum Inden erfolgt ist. Unter Zugrundelegung der Erfahrungen, die mit dem Methyl-substituierten Propellan 56a gesammelt wurden, ist die Bildung des Diens 91c als Primärprodukt wohl recht unwahrscheinlich, während 96c durch die Konjugation der exocyclischen Doppelbindung mit dem Phenylring eine deutliche Stabilisierung erfährt. Mehrere Punkte sprechen dafür, daß auch hier das Olefin 96c weiter umlagert zum Allen 92c. In 92c liegt durch

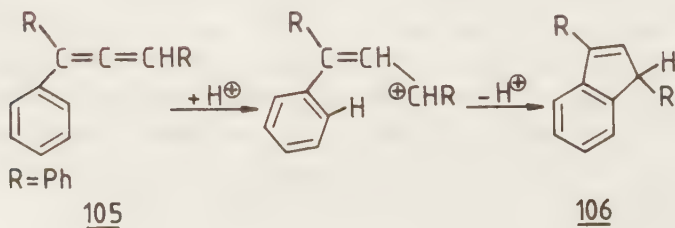
die Phenylkonjugation der gleiche Stabilisierungseffekt vor wie bei 96c, so daß durch Verlust der Brückenkopfdoppelbindung und Ausbildung des kumulierten Systems 92c immer noch das energetisch tiefstliegende Produkt darstellt. Die Indenbildung soll deshalb als Umlagerungsreaktion des Allens 92c diskutiert werden.

Literaturbekannt sind Umlagerungen von Alkylidencyclopropanen, in denen Ringöffnungsreaktionen unter Verlust von Spannungsenergie beteiligt sind. So lagert das Allen 103 in das Naphthylderivat 104 um ¹⁰³⁾. Hierfür wird angenommen, daß eine konzertierte Reaktion abläuft unter disrotatorischer Ringöffnung, Ausbildung der π -Bindung und H-Wanderung zum zentralen Allen-Kohlenstoff.



Eine direkt vergleichbare Inden-Bildung wurde bei der säurekatalysierten Isomerisierung von Aryllallenen beobachtet ¹⁰⁴⁾. So führt die Umsetzung des Triphenylallens 105 (Schema 28) mit Säure zunächst zur Protonierung des zentralen C-Atoms. Eine anschließende intramolekulare elektrophile Substitution an einem der Phenylringe liefert das 1,3-Diphenylinden 106 ¹⁰⁵⁾.

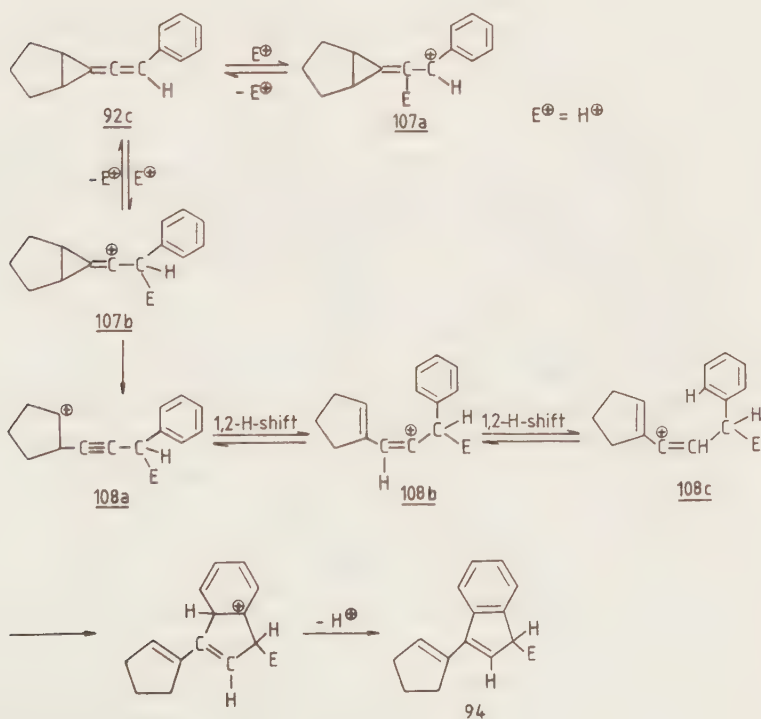
Schema 28:



Auch bei der Isomerisierung zu 94 scheint diese intramolekulare elektrophile Substitution abzulaufen, die die Bildung eines kationischen Zentrums voraussetzt und damit gegenüber konzertierter oder radikalischer Reaktion mehr für einen ionischen Mechanismus spricht. Unter der Annahme eines ionischen Prozesses dürfte es sich demzufolge eher um eine elektrophil katalysierte Umlagerung handeln, da bei einer rein thermischen Isomerisierung ionischen Zwischenstufen nicht durchlaufen werden.

Mit diesen Erkenntnissen läßt sich ein Mechanismus (Schema 29) formulieren, der jedoch für die postulierten Zwischenstufen einige spekulative Elemente enthält:

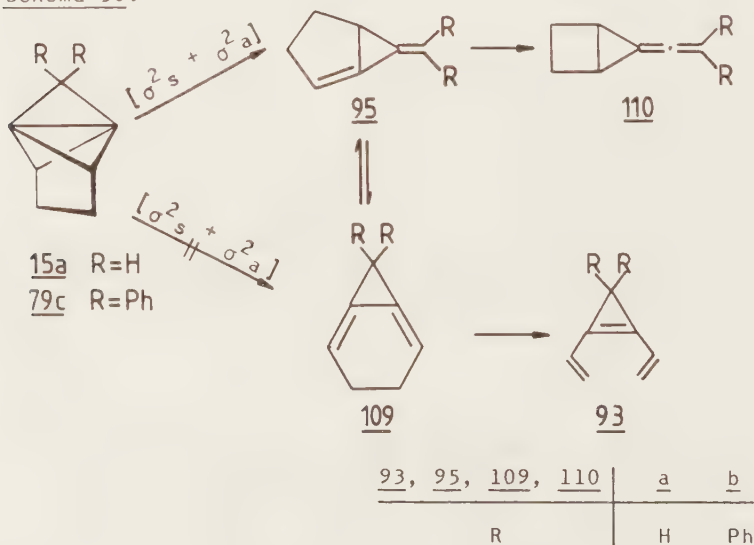
Schema 29:



Der Angriff des Elektrophils kann, wie normalerweise beobachtet, am allenischen Zentrum unter Ausbildung von 107a erfolgen. Bei Anlagerung in der Benzyl-Stellung wird Kation 107b durchlaufen, das unter Öffnung einer Cyclopropanbindung und damit unter Freiwerden von Spannungsenergie in das Acetylen 108a übergeht. Durch zweimaligen 1,2-H-shift wird die π -Bindung im Cyclopentan-Ring geschlossen und über 108b Kation 108c ausgebildet. Nun kann die intramolekulare aromatische Substitution erfolgen, aus der nach Deprotonierung das isolierte Cyclopentenyl-inden 94 hervorgeht.

Auch für die durch zwei Methylengruppen überbrückten Propellane 15a und 79c läßt sich die Bildung der Thermolyseprodukte über eine konzertierte Bicyclobutan-Butadien-Umlagerung erklären. Wie in Schema 30 skizziert, ist die Ringöffnung zu 95 symmetrieeerlaubt, zu 109 nach den Woodward-Hoffmann-Regeln verboten.

Schema 30:



93a wurde als alleiniges Thermolyseprodukt von 15a isoliert und wird durch eine elektrocyclische Ringöffnung aus 109 gebildet. 109 seinerseits entsteht in einer

Dimethylen cyclopropan-Umlagerung aus 95, das als Zwischenstufe durchlaufen wird.

Vollkommen Überraschend und unerwartet war, daß bei der Thermolyse von 79c das überbrückte Diphenylmethylen cyclopropan 95b als relativ stabile Verbindung isoliert werden konnte, während der Kohlenwasserstoff 111 nur als kurzlebige Zwischenstufe beobachtet wurde ¹⁰⁶⁾ und gegenüber seinem höheren Homologen 101 bedeutend instabiler war ¹⁰⁷⁾. Andererseits wurde das Bicyclohexan 112 als bemerkenswert stabil beschrieben ¹⁰⁸⁾.



111



112



113

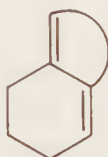
Aus diesem Vergleich geht hervor, daß der destabilisierende Anteil der Brückenkopfdoppelbindung in 95b offensichtlich durch die günstige zweifache Konjugation der exo-Methylen Doppelbindung mit den zwei Phenyl-Resten kompensiert wird. Diese Konjugation entfällt beim Dien 109b, das mit seinen zwei überbrückten Doppelbindungen immer noch als energetisch hoch liegendes Teilchen angesehen werden kann. Für den Übergang 95b → 109b dürfte die Energiebarriere zu groß sein. Auch die Umlagerung von 95b in das Allen 110b ist vom energetischen Standpunkt aus wenig attraktiv. In 110b bleibt zwar die Konjugation der Doppelbindung zu den Phenylresten erhalten, ist aber durch die Ringverengung zum Vierring als ausgesprochen instabile Verbindung einzuschätzen. Die Zunahme an Spannungsenergie beim Übergang von 95 zu 110 beträgt etwa 20 kcal/mol. Dies ist im Einklang mit der von Berson ¹⁰⁹⁾ beschriebenen Beobachtung, in der das Bicyclopentan 113 nur eine sehr kurzlebige Zwischenstufe darstellt und unter sofortiger radikalischer Öffnung der Zentralbindung dimerisiert. So scheint zum einen die Phenylsubstitution zum anderen das Fehlen einer energie-

tisch günstigen Isomerisierungsmöglichkeit die ungewöhnliche Beständigkeit von 95b zu bewirken.

Neben der Bicyclobutan-Butadien-Umlagerung kann die thermische Isomerisierung der Propellane auch über eine Retro-Carben-Spaltung diskutiert werden, die unter Öffnung der Zentralbindung abläuft. So kamen Studien zum thermischen Verhalten von [4.1.1]- und [3.1.1]Propellanen zu dem Ergebnis, daß diese Thermolysen ausschließlich über die Allylcarbene 114 ablaufen, die unter 1,2-Wasserstoff-Verschiebung in die stabilen Endprodukte 115 übergehen ¹¹⁰).



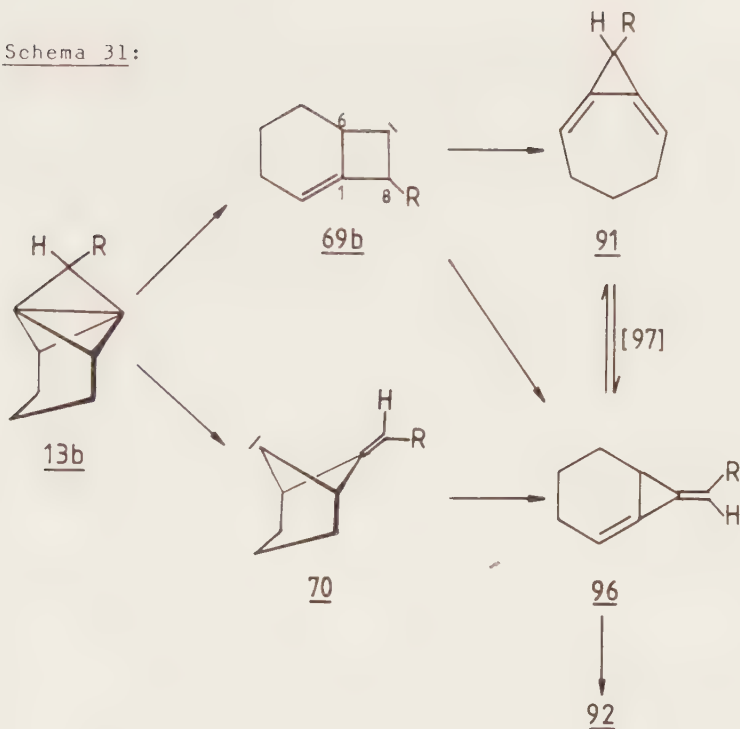
114



115

Der Retro-Carben-Spaltungsmechanismus für 13b sei in Schema 31 dargestellt, wobei zunächst durch Öffnung der Zentralbindung und einer Seitenbindung das Allylcarben gebildet wird. Unter Berücksichtigung, daß 13b zwei verschiedene Bicyclobutan-Einheiten enthält, ist die Bildung von 69b und 70 möglich. Die Umkehrung dieser Reaktion unter Aufbau des Propellans wurde bereits im synthetischen Teil dieser Arbeit beschrieben. Neben 1,2-Wasserstoffverschiebung sind Cyclobutylidene auch zur Ringkontraktion befähigt. Damit ermöglicht sich sowohl für 69b als auch für 70 der Übergang zu 96. In 69b ist neben der C-1 - C-8-Bindungsöffnung, die zu 96 führt, auch die Öffnung der Bindung C-1 - C-6 denkbar, wobei das Dien 91 entsteht. 91 und 96 können schließlich wieder über Diradikal 97 ineinander übergehen. Das Allen 92 wird, wie bereits beschrieben, aus 96 gebildet.

Schema 31:



Die Allyl-Carben-Bildung aus **15b** ist in analoger Form nachvollziehbar.

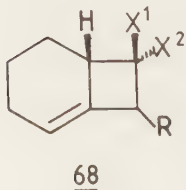
Zusammenfassend kann man sagen, daß entweder über den konzertierten Mechanismus oder über die Retrocarben-Spaltung alle Thermolyseprodukte der [1.1.1]Propellane plausibel erklärt werden können. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt lassen sich keine Aussagen darüber machen, welcher Reaktionsweg tatsächlich beschritten wird.

12. Reaktion mit Elektrophilen

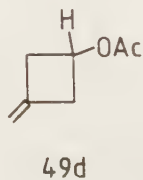
Die frühen theoretischen Betrachtungen von Stohrer und Hoffmann ¹⁸⁾ sprachen den Kleinringpropellane bereits eine große Reaktivität gegenüber Säuren zu, die sich in zwei Punkten aus der strukturellen Besonderheit dieser Verbindungsklasse ableiten läßt. So ist die Rückseite der Zentralbindung als eine Region mit hoher Elektronendichte für einen elektrophilen Angriff prädestiniert. Zudem kann dem tricyclischen System mit seinem energetisch hochliegendem HOMO eine gute Elektronen-Donor-Eigenschaft zugeordnet werden. Mit mehr oder minder großer Reaktionsbereitschaft gegenüber Elektrophilen erfüllten alle bis jetzt synthetisierten Kleinringpropellane diese Voraussage.

12.1. Addition elektrophiler Reagenzien

Im Gegensatz zu elektrophil katalysierten Reaktionen der [1.1.1]Propellane, in denen sich das primär gebildete Carbokation durch intramolekulare Umlagerung oder Dimerisation stabilisieren muß, kann mit einem in der Lösung befindlichem Nukleophil die instabile Zwischenstufe abgefangen werden. Bei Umsetzung von 13a mit Eisessig (HOAc), Methanol und *p*-Toluolsulfonsäure (TsOH) isolierte Belzner ¹⁶⁾ die Bicyclooctene 68c-e. Sie stellen ein Pendant zum Acetat 49d dar, das Wiberg ¹²⁾ durch Addition von Eisessig an den Grundkörper 9a erhalten hatte.

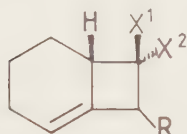


<u>68</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	<u>e</u>
X ¹	OAc	OMe	OTs
X ²	H	H	H
R	H	H	H



Mit den Methyl-, Phenyl- und Diphenyl-substituierten Propellanan 56a, 56d und 79c sollte nun untersucht werden, ob die zusätzliche Substitution auf die Stabilisierung der kationischen Zwischenstufe Einfluß nimmt und damit eine, gegenüber 68 andere Produktbildung resultiert.

Bei der Umsetzung von 56a mit Methanol und einer katalytischen Menge konzentrierter Schwefelsäure wurde der Methylether 68f isoliert. Eine Reaktion bei 0°C mit Eisessig, der zugleich als Lösungsmittel diente, lieferte das Acetat 68g. In analoger Weise addierte auch 56d Essigsäure unter Ausbildung des Bicyclooctens 68h.



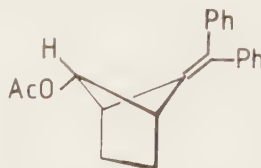
68

<u>68</u>	<u>f</u>	<u>g</u>	<u>h</u>
X ¹	OMe	OAc	OAc
X ²	H	H	H
R	CH ₃	CH ₃	Ph

Während Methyl- und Phenyl-Rest in 56a und 56d die Produktbildung zum Bicycloocten nicht beeinflussen, war ein Substituenteneffekt beim Diphenyl-Propellan 79c sichtbar. Die Umsetzung von 79c mit Eisessig lieferte ein 1:1-Produktgemisch aus Bicyclohepten 116 und Methylbicyclohexan 117, das weder destillativ noch durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden konnte,



116



117

dessen charakteristischen Signale im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum jedoch eine eindeutige Zuordnung ermöglichten.

Die mechanistische Betrachtung der Reaktion sei kurz zurückgestellt und zunächst auf die Konstitution der Produkte näher eingegangen.

Während die Struktur des Bicyclo[4.2.0]oct-1-en-Gerüsts in 68f-h eindeutig durch die ^{13}C -NMR-Daten belegt werden kann, gibt das ^1H -NMR-Spektrum über die stereochemische Lage der Substituenten in der Position 7 Auskunft. Charakteristisch ist dabei für alle drei Verbindungen das Triplet-Signal bei $\delta = 3.3 - 4.4$, das dem Proton in 7-Stellung zugeordnet werden muß. Dieses Kopplungsmuster läßt Aussagen über die endo- oder exo-Stellung des Substituenten X^1 zu; es wurde bereits zur Strukturbestimmung von 68c-e herangezogen und geht auf Arbeiten von Christl ¹¹¹⁾ zurück. Das in Abb. 13 dargestellte Spektrum von 68g soll dies veranschaulichen.

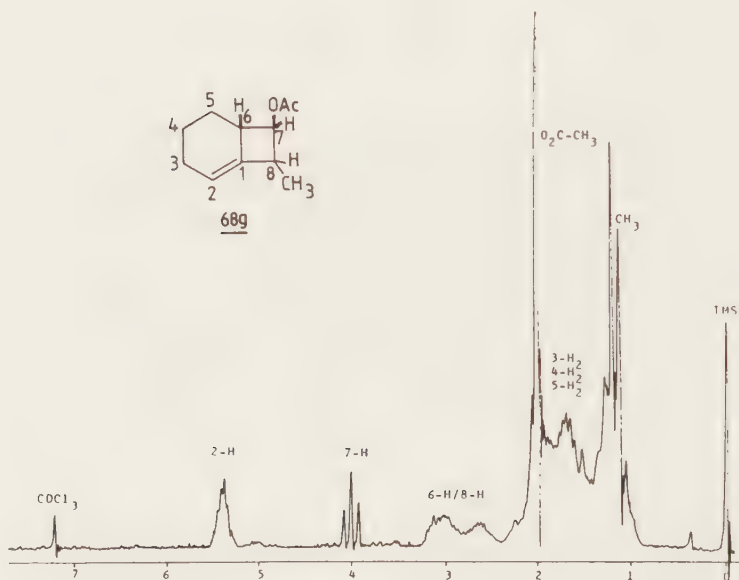
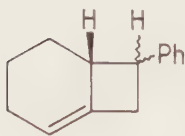
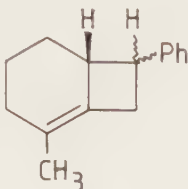


Abb. 13: ^1H -NMR-Spektrum von 68g in CDCl_3

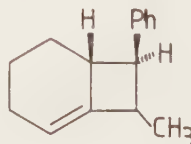
Christl hat mit 400MHz- ^1H -NMR-Spektroskopie die Konfiguration der Bicyclo[4.2.0]oct-1-ene 118 - 120 bestimmt.



118



119



120

Ankerpunkt dieser Analyse sind die vicinalen Kopplungskonstanten der 7-H-Signale. Für das exo-7-Proton sind die Kopplungen zu 6-H und 8-H(exo) gleich groß

($J_{6,7\text{exo}} = J_{7\text{exo},8\text{exo}} = 9.1 \text{ Hz}$), während die Kopplung zu 8-H(endo) einen deutlich kleineren Wert annimmt

($J_{7\text{exo},8\text{endo}} = 2.5 \text{ Hz}$). Für ein in endo-7-Position substituiertes Bicycloocten 118 oder 119 spaltet somit das 7-H-Signal in ein Triplet von Dubletts auf. Demgegenüber sind für das exo-Isomere von 118 und 119 alle drei Kopplungskonstanten zu 7-H(endo) gleich groß ($J_{6,7\text{endo}} = J_{7\text{endo},8\text{exo}} = J_{7\text{endo},8\text{endo}} = 8.2 \text{ Hz}$); das Signal dieses Protons erscheint deshalb als Quartett. Beim exo-Phenylbicycloocten 120 spaltet das Signal für 7-H(endo) zum Triplet auf. Die Konfiguration von C-8 kann dabei nicht aus den NMR-Spektren abgeleitet werden.

Die reine Triplet-Aufspaltung der 7-H-Signale in 68f-h kann damit als Beweis angeführt werden, daß es sich hierbei jeweils um das exo-7-Isomere handelt. Aus dem Verlauf der Umlagerung kann angenommen werden, daß die Substituenten am C-8 zu gleichen Teilen in der exo- und endo-Position vorliegen. Wäre dabei zugleich die endo-7-Stellung substituiert, würde man neben der Triplet-Struktur für das Proton in 7-Position auch eine Aufspaltung in ein Dublett von Dubletts erwarten, die aus der Kopplung von 7-H(exo) mit 6-H und 8-H(endo) resultiert.

Die Bildung der exo-7-Isomeren von 68f-h ist im

Einklang mit der Struktur von 68c-e und kann in der mechanistischen Betrachtung der Produktbildung plausibel erklärt werden.

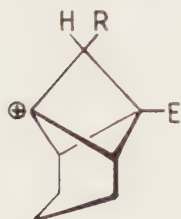
Die Unterscheidung zwischen den exo- und endo-Isomeren beim Diphenyl-substituierten Bicyclohepten 116 ist mit Hilfe der NMR-Spektroskopie nicht mehr möglich. Jedoch können die am Bicycloocten-Gerüst gewonnenen Erkenntnisse zwanglos auf 116 übertragen werden, so daß auch hier eine exo-Substitution in der 6-Position angenommen werden darf.

Die Frage nach der sterischen Anordnung des Acetat-Restes im Methylenbicyclohexan 117 konnte mit Hilfe des ¹H-NMR-Spektrums dieser Verbindung geklärt werden. Darin ist das Triplett-Signal bei $\delta = 4.5$ mit einer Kopplungskonstante $J = 3$ Hz dem Proton in 5-Position zuzuordnen; seine Verschiebung zu tiefem Feld ist durch den elektromagnetischen benachbarten Acetat-Rest bedingt. Würde dieses Proton in der endo-Stellung vorliegen, wäre bei einem Diederwinkel von ca. 80° die Kopplung zwischen 5-H(endo) und den Brückenkopf-Protonen vernachlässigbar klein; das Signal würde als Singulett erscheinen. Demgegenüber liegen die Kopplungen zwischen 5-H(exo) und den Brückenkopfprotonen in Bicyclo[2.1.1]hexanen üblicherweise in der Größenordnung von 2.7 - 3.3 Hz ¹¹²⁾. Damit läßt die Triplett-Aufspaltung des 5-H-Signals keinen Zweifel daran, daß der Acetat-Rest in endo-Position vorliegt.

12.2. Mechanismus der elektrophil katalysierten Umlagerung

Wie bereits erwähnt, erfolgt der Angriff des Elektrophils am [1.1.1]Propellan an der Rückseite der Zentralbindung, da hier die höchste Elektronendichte vorliegt. Dabei können, wie für 56a und 56d dargestellt, im Propellan-Gerüst drei verschiedene Bindungen gelöst werden. Während bei der Spaltung der Zentralbindung das Brückenkopf-Kation 121 ent-

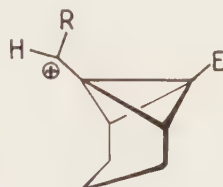
steht, muß für die Öffnung der Seitenbindung zwischen zwei Produkten unterschieden werden. Wird die C-1 - C-2-Bindung gelöst, bildet sich Kation 122, während bei Spaltung von C-1 - C-8 das Kation 123 entsteht.



121

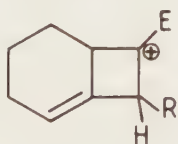


122

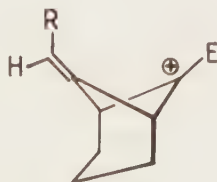


123

121 stellt mit seinem stark pyramidalisierten Brückenkopf-Kation eine energetisch sehr ungünstige Zwischenstufe dar ¹¹³⁾ und scheint im Falle der [1.1.1]Propellane nicht durchlaufen zu werden. Demgegenüber reagiert das [3.2.1]Propellan 3a mit Eisessig unter Bildung des Brückenkopf-Acetats 25b ab ²⁵⁾. Hierbei dürfte durch die größeren überspannenden Methylenbrücken die Pyramidalisierung am kationischen Zentrum so weit geschwächt sein, daß die Ausbildung dieses Carbokations begünstigt wird. Das Durchlaufen der sekundären Kationen 122 und 123 scheint aus energetischer Sicht gleichermaßen begünstigt. Sie können unter Verlust der Bicyclobutan-Spannungsenergie in einer Cyclopropylcarbinyll-Homoallyl-Umlagerung in die Kationen 124a und 125 übergehen.



124a



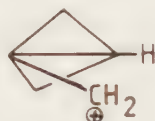
125

Diese Isomerisierung wurde auch am unsubstituierten Tricyclo[1.1.1]pentan-Gerüst beobachtet ¹¹⁴⁾, wobei über die

Kationen 126 und 50 das 3-Methylen-cyclobutyl-Kation 127, als Analogon zu 124 gebildet wurde.



126

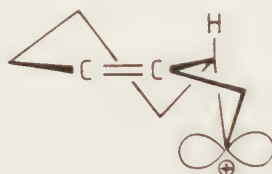


50



127

Die Kationen 124a und 125 können nun durch in der Lösung befindliches Nukleophil abgefangen werden und damit die stabilen Endprodukte ausbilden.

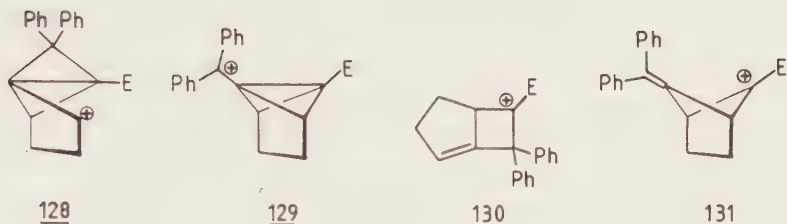


124

Das Molekülmodell von 124 veranschaulicht, daß durch die strukturell bedingte sterische Hinderung der endo-Seite der nukleophile Angriff in der exo-Position erleichtert ist und erklärt damit die alleinige Bildung der exo-Isomeren 68f-h.

Experimentell überraschend war, daß ein aus dem Kation 125 hervorgehendes Produkt nicht isoliert wurde. So scheint, wie auch bei 13a, die Ausbildung des Kations 122 gegenüber 123 immer noch bevorzugt zu sein, obwohl mit der Einführung des Phenylrestes die Benzylstellung im Kation 123 eine Stabilisierung bewirken sollte.

Erst bei einer zweifachen Phenyl-Substitution in 79c werde beide, zu 122 und 123 homologen Zwischenstufen 128 und 129 durchlaufen. Über die nachfolgende Cyclopropylcarbinyl-Umlagerung zu 130 und 131 werden dabei die Produkte 116 und 117 im Verhältnis 1:1 isoliert.



Der Befund, daß der Acetat-Rest in 117 in endo-Position vorliegt, fügt sich ohne Widerspruch in die Beobachtung, daß die Fixierung des Nukleophils bei der HX-Addition an den tricyclischen Systemen 12 und 36 stereoselektiv von der größten Ringseite aus erfolgt ¹¹⁵⁾.

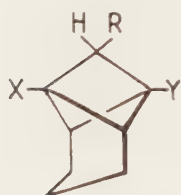
13. Reaktion mit Radikalen

13.1. Literaturbekanntes

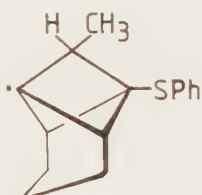
Während sich die Vorhersagen von Hoffmann ¹⁸⁾ über die Reaktivität der Kleinringpropellane gegenüber Elektrophilen als richtig erwies, bestätigte das Experiment auch die Aussagen, die über die Reaktionsbereitschaft mit freien Radikalen gemacht wurden. Speziell für die [1.1.1]Propellane 9a und 13a liegen seit kurzem von Wiberg ²⁷⁾ und Belzner ¹¹⁶⁾ umfassende Untersuchungen vor, in denen Additionsreaktionen mit Verbindungen beschrieben wurden, die zur Ausbildung freier Radikale befähigt sind. Dabei führten Umsetzungen mit Tetrahalogenmethanen, Chloroform, Aldehyden, Thiophenol etc. in Folge einer Radikalkettenreaktion stets zur Spaltung der zentralen Propellan-Bindung.

13.2. Experimentelle Ergebnisse

Nicht unerwartet verlief die Addition von Thiophenol an 56a fast quantitativ zum Thioether 132a, wobei das Phenylthiyl-Radikal die Zentralbindung von 56a attackiert und das gebildete Bicyclopentyl-Radikal 133 sich im nächsten Kettenschritt durch Wasserstoff-Abstraktion aus Thiophenol absättigt.



132



133

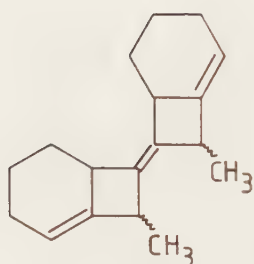
<u>132</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	<u>e</u>	<u>f</u>
X	H	Br	Cl	H	PhCO	CH ₃ CO
Y	SPh	Ts	CCl ₃	CCl ₃	PhCH(OH)	CH ₃ CH(OH)
R	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃

Ebenso glatt verlief die Reaktion mit Tosylbromid, die nach zweistündiger Reaktionszeit bei 40°C 132b in 62% Ausbeute lieferte.

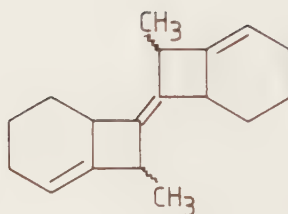
Während bei den Umsetzungen der Propellane 9a und 13a mit Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform ohne Schwierigkeiten die radikalischen Additionsprodukte isoliert wurden, ließen bereits erste Versuche mit 56a erkennen, daß mit diesen Reagenzien keineswegs die erwarteten Halogenverbindungen 132c und 132d gebildet worden sind. Umsetzungen von 56a mit CCl₄ und CHCl₃ bei Raumtemperatur waren, wie das ¹H-NMR-Spektrum durch das Verschwinden der Propellan-Signale deutlich machte, erst nach 48 Stunden beendet. Danach wurden im ¹H-NMR-Spektrum nicht die für 132c-d erwarteten typischen Signale

gefunden, sondern unter anderem olefinische Peaks registriert, wie sie für ein Bicycloocten-System typisch sind. Durch Erhöhung der Temperatur auf 60°C konnte die Reaktionszeit auf 24 Stunden verkürzt werden, das Ergebnis war jedoch das gleiche.

Auch der Zusatz von Radikalstartern wie Azoisobutyronitril (AIBN) und Dibenzoylperoxid (DBP) hatte keinen Einfluß auf die Produktbildung. In der nachfolgenden Analyse der Reaktionsprodukte erwies sich das ^{13}C -NMR-Spektrum zunächst mehr verwirrend als aufklärend. Mit einer Vielzahl von Signalen im aliphatischen Bereich, die meist in einem mindestens doppelten Liniensatz auftraten, war jedoch bereits erkennbar, daß mehrere Isomere gebildet wurden. Eindeutig fehlten die für eine CCl_3 -Gruppierung erwarteten Singulets bei $\delta = 80 - 90$, während eng beieinanderliegende Signale im Bereich von $\delta = 110 - 145$ auf olefinische Produkte schließen ließen. Weitere Information wurde aus dem Massenspektrum gewonnen. In ihm fehlten Peaks für halogentragende Verbindungen, die an ihrem Isotopenmuster leicht erkennbar wären. Demgegenüber lieferte der Molekülpeak $\text{M}^+ = 240$ den ersten konstruktiven Hinweis, daß ein Dimer des Propellans 56a mit der Summenformel $\text{C}_{18}\text{H}_{24}$ vorlag. Mit dieser Information gelang die endgültige Aufklärung der Reaktionsprodukte an Hand des ^1H -NMR-Spektrums. Während bereits die Multipllett-Struktur bei $\delta = 5.23$ auffällig mit dem Olefin-Signal des Bicycloocten-Gerüsts 68 übereinstimmte, wiesen zwei nahe beieinanderliegende Dubletts für die Methyl-Gruppe bei $\delta = 1.16$ und $\delta = 1.19$ darauf hin, daß zwei Isomere vorlagen. Weitere Multipletts konnten auf Grund ihrer chemischen Verschiebung ebenso zwanglos einem Bicycloocten-System zugeordnet werden. Aus der Verknüpfung dieser Einheit zum Dimer resultieren die Produkte 134a und 134b, wobei 134a in racemischer Form vorliegen dürfte, während die Bildung der meso-Verbindung 134b die Verdoppelung des Methylsignals im ^1H -NMR-Spektrum erklärt. Für diese Verbindungen konnten auch



134a



134b

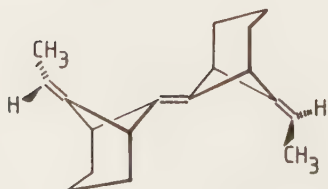
im ^{13}C -NMR-Spektrum übereinstimmende Zurodnungen getroffen werden, wobei jedoch klar ersichtlich wurde, daß weitere Dimerisationsprodukte vorlagen. Hilfreich erwies sich auch hierbei das ^1H -NMR-Spektrum, das gegenüber dem Bicycloocten-Olefin-Signal ein hochfeldverschobenes, bei $\delta = 4.99$ liegendes Doppelquartett aufwies, dessen Intensität bei Aufarbeitung verschiedener Ansätze schwankend, jedoch nicht vernachlässigbar war. Dem olefinischen Proton konnte auf Grund gleicher Kopplungskonstante eine benachbarte Methylgruppe zugeordnet werden, dessen breit aufgespaltenes Dublett bei $\delta = 1.55$ sichtbar war. Mit dieser Ethyliden-Struktureinheit wurden die syn- und anti-stehenden Binorpinylidene 135 und 136 als weitere Dimerisationsprodukte iden-



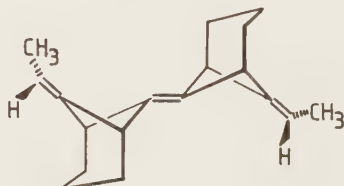
135a



135b



136a

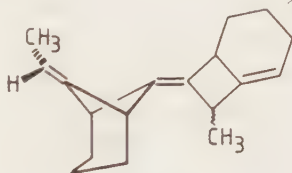


136b

tifiziert, wobei je nach Stellung der Methylgruppen zueinander zwischen den Isomeren 135a/b und 136a/b unterschieden werden muß. Unter Berücksichtigung, daß die zu diesen vier Verbindungen gehörenden optischen Isomeren eine zusätzliche Vervielfältigung der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum auslösen, kann eine Beurteilung darüber, welche der möglichen Verbindungen tatsächlich gebildet wurden, nicht vorgenommen werden.

Aus der Integration der Olefin-Signale im ^1H -NMR-Spektrum wurde in etwa ein 2:1-Produktverhältnis von 134 und 135/136 ermittelt.

Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß neben diesen Strukturisomeren auch ein "gemischtes" Bicycloocten-Norpinylyden-Dimer der Struktur 137 gebildet wurde.



137

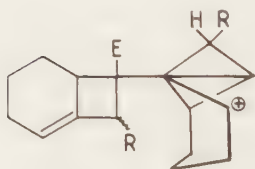
Für den mechanistischen Verlauf der Reaktion lassen mehrere Fakten darauf schließen, daß die Dimerisation nicht als Folge einer radikalischen Kettenreaktion aufgefaßt werden kann, sondern vielmehr eine elektrophil katalysierte Isomerisierung den Vorzug hat. So waren bei der Beobachtung des zeitlichen Verlaufs im ^1H -NMR-Spektrum keine zwischenzeitlich auftretenden Halogenverbindungen des Typs 132c-d nachweisbar; mit der Abnahme der Propellan-Signale wuchsen im gleichen Maß die Peaks der Dimerisationsprodukte.

Des weiteren wurde bereits bei der Synthese der Alkylpropellane die Erfahrung gemacht, daß diese sich bei Aufarbeitung und Lagerung als weitaus empfindlicher und instabiler erwiesen als das unsubstituierte und phenylsubstituierte Propellan 13a und 56d.

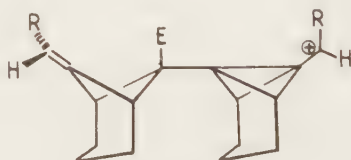
Als überzeugender Beweis für eine elektrophile Isomerisierung sei schließlich ein Kontrollexperiment angeführt, in dem eine Probe von 56a in C_6D_6 nach 48 Stunden bei Raumtemperatur zu den gleichen Dimerisationsprodukten umgelagert war.

Trotz umfassender Vorsichtsmaßnahmen, die sowohl bei den eingesetzten Reagenzien als auch bei den verwendeten Glasgeräten getroffen wurden, konnte die elektrophile Katalyse bei der Umsetzung mit Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform nicht unterbunden werden. Grund dafür scheint die bei den Halogenmethanen gegenüber Thiophenol und Tosylbromid erheblich verlangsamte Reaktionsgeschwindigkeit des Radikalketten-Prozesses zu sein. In dem für diese Reaktion üblicherweise 24- bis 48-stündigen Zeitraum führt eine einmal gestartete elektrophil katalysierte Umlagerung zur alleinigen Bildung der Dimeren.

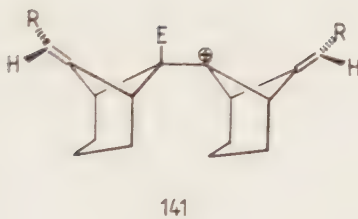
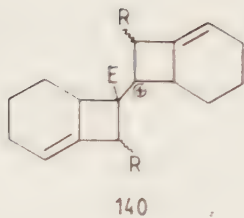
Die Reaktionsabfolge zur Ausbildung von 134 und 135/136 (und 137) ist unter dem Gesichtspunkt eines elektrophilen Angriffs leicht nachvollziehbar. Die dabei primär entstehenden Kationen 124a und 125 (siehe Kap. 12.2.) stellen natürlich ebenfalls elektrophile Teilchen dar und können, wenn kein Nukleophil in der Lösung vorhanden ist, an ein weiteres Propellan-Molekül addieren. 138 und 139 bilden dann die Zwischenstufen, aus denen nach kationischer Umlagerung des zweiten Propellan-Teils zu 140 und 141 und anschließender Eliminierung des ursprünglichen Elektrophils E^+ die isolierten Dimeren hervorgehen.



138

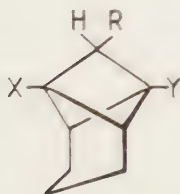


139



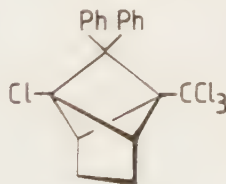
Ein analoges Ergebnis erbrachte die Umsetzung von 56a mit Acetaldehyd und Benzaldehyd unter Zusatz von Radikalstartern (AIBN, DBP). Dabei wurde zunächst erwartet, daß ein Aldehydradikal an die Zentralbindung addiert unter Ausbildung des Brückenkopfradikals, dieses ein zweites Aldehyd-Molekül attackiert und so die 2:1-Addukte 132e und 132f gebildet werden ^{27,117}). Diese Verbindungen wurden nicht isoliert, sondern wiederum ein Gemisch der Dimerisationsprodukte 134, 135 und 136 (137). Auffällig erscheint dabei, daß die Reaktion bereits nach 15 Minuten vollständig abgelaufen war. Hier ist, trotz sorgfältiger Destillation der eingesetzten Aldehyde, eine säurekatalysierte Isomerisierung nicht auszuschließen.

Wieder nach Plan verliefen schließlich die Umsetzungen von 56d und 79c mit CCl_4 und CHCl_3 . Die über den radikalischen Mechanismus gebildeten Halogenverbindungen 132g-h und 142a wurden nach 12-stündiger Reaktionszeit in Ausbeuten zwischen 70 und 80% isoliert.



132

<u>132</u>	<u>g</u>	<u>h</u>
X	Cl	H
Y	CCl_3	CCl_3
R	Ph	Ph

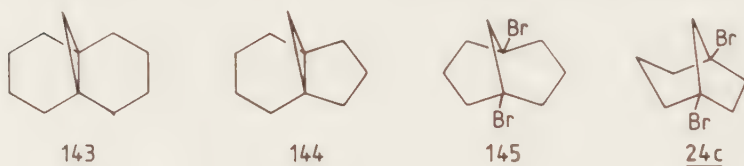


142a

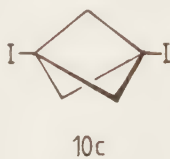
14. Reaktion von 56a mit Halogenen

Die Eigenschaft von Halogenen, an gespannten Ringsystemen unter Öffnung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung zu addieren, ist hinlänglich bekannt ¹¹⁸⁾, und so überrascht es nicht, daß auch Propellanbindungen in ihrer Gegenwart gespalten werden.

Während bei den [4.4.1]- und [4.3.1]Propellanen 143 und 144 die Addition von Brom bei -78°C unter Spaltung der Cyclopropyl-Seitenbindung erfolgt ¹¹⁹⁾, wird mit zunehmender Ringverkleinerung im Propellan-System die Tendenz zur Öffnung der Zentralbindung größer. Die Brom-Addukte 145 und 24c ²⁵⁾ mögen dies verdeutlichen.



Für den Verlauf der Reaktion wird in allen Fällen ein Radikalketten-Prozeß angenommen, der durch Zusatz von Isoamylnitrit gehemmt werden kann. Auch die Addition von Iod an den Grundkörper 9a unter Ausbildung von 10c ²⁷⁾ scheint sich in dieses Bild zu fügen; hingegen folgt das überbrückte 13a mit Iod unter Umlagerung in das Bicycloocten 68a ¹¹⁶⁾ einem anderen Mechanismus.



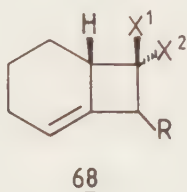
14.1. Bromierung und Iodierung von 56a

Semmler ⁴⁹⁾ und Belzner ¹⁶⁾ berichteten in ihren Arbeiten, daß eine Bromierung von 13a zu einem undefinierbaren Produktgemisch führte, das laut Massenspektrum im

wesentlichen Verbindungen enthielt, die aus dem Propellan durch Addition von zwei Brommolekülen hervorging. Eine Strukturaufklärung dieser Verbindungen gelang dabei nicht.

Vollkommen unproblematisch erwies sich nun die Bromierung von 56a. Man tropfte bei 0°C eine Lösung von Brom in Benzol zu 56a, bis eine bleibende Gelbfärbung der Lösung das Ende der Reaktion anzeigte. Nach destillativer Aufarbeitung wurde das Dibromid 68i in 42% isoliert. Im Rückstand verblieb polymeres Material. 68i konnte an Hand seiner ^{13}C -NMR-Daten und durch das Massenspektrum eindeutig identifiziert werden. Letzteres enthielt für das Molekölion das typische Isotopenmuster einer Dibrom-Verbindung.

In analoger Weise erfolgte auch die Umsetzung mit Iod. Hierbei wurde in 74% Ausbeute das Diiodaddukt 68j als lichtempfindliche Substanz isoliert, die dem Versuch einer destillativen Reinigung durch exotherme Zersetzung widerstand. Aussagekräftig erwies sich auch hier das ^{13}C -NMR-Spektrum, in dem vor allem das hochfeldverschobene Signal der Diiod-substituierten C-7-Position charakteristisch ist.

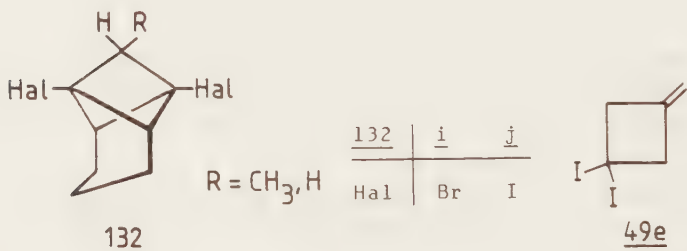


<u>68</u>	<u>i</u>	<u>j</u>
X ¹	Br	I
X ²	Br	I
R	CH ₃	CH ₃

14.2. Mechanistische Betrachtung zur Produktbildung

Mit der Bildung der Methyl-substituierten Dihalogenide 68i-j kann die Umlagerung der überbrückten [1.1.1]Propellane in das Bicycloocten-Gerüst als systemtypisch angesehen werden. Das Ergebnis wirft damit nochmals die Frage auf, welche Ursachen für das unterschiedliche Verhalten der [1.1.1]Propellane verantwortlich sind. Während

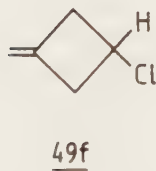
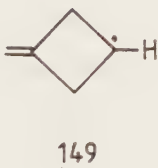
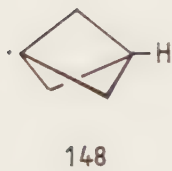
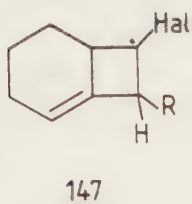
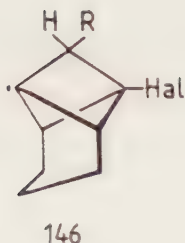
10c das Produkt einer radikalischen Iod-Addition darstellt, ist die Bildung der Bicyclooctene 68a und 68i-j mehr mit einem elektrophil katalysierten Umlagerungsprozeß (siehe Kap. 12.2.) in Einklang zu bringen. So liegt zunächst die Vermutung nahe, daß die primären Halogenadditionsverbindungen 132i-j, die das Analogon zu 10c darstellen, erst in einem nachgelagerten Schritt in die Bicyclooctene 68a und 68i-j umlagern.



Dem widersprechen jedoch zwei Beobachtungen. Zum einen waren 132i-j als Primärprodukte in keinsten Weise nachweisbar. So wurde im Verlauf der Reaktion, der ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt wurde, mit Abnahme der Edukt-signale ausschließlich das Anwachsen der Bicycloocten-Peaks beobachtet. Zum anderen erwies sich 10c als bemerkenswert stabil und zeigte unter den gegebenen Reaktionsbedingungen keine Anzeichen, in das 68a entsprechende Methylencyclobutan 49e umzulagern ⁽¹¹⁶⁾. Die Annahme, daß eine erhöhte Instabilität von 132i-j die rasche Isomerisierung zu 68a und 68i-j begünstigt, entbehrt damit jeder Grundlage.

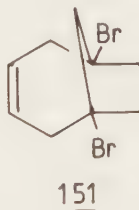
Eine direkte Überführung der Propellane in die Bicycloocten-Addukte 68a und 68i-j ist sowohl über radikalische als auch ionische Reaktion diskutierbar.

Im Fall des radikalischen Mechanismus erfolgt die Addition des Halogens unter Ausbildung des Brückenkopf-Radikals 146, das in das Radikal 147 umlagern kann und schließlich zu 68a und 68i-j abreagiert.



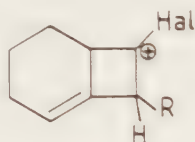
Diese Isomerisierung wurde bereits am Bicyclo[1.1.1]pentyl-Radikal 148 beobachtet, das in analoger Weise erst nach Umlagerung in das Methylencyclobutyl-Radikal 149 das Halogen radikalisch addiert. 49f wurde so bei der Chlorierung von 10b in 12% isoliert ¹²⁰⁾.

Nicht verwunderlich ist, daß im Zuge der Brom-Addition an 56a die π -Bindung des Bicycloocten-Systems erhalten blieb; lieferte doch die Umsetzung von 150 mit Brom als Primärprodukt das Dibromid 151, in dem die Doppelbindung dreimal langsamer angegriffen wird, als die Spaltung der Propellanbindung erfolgt ¹²¹⁾.



Die zweite Möglichkeit die Propellane in direkter Reaktion in 68i-j überzuführen, ist unter Bildung ionischer Zwischenstufen diskutierbar. Der Angriff von Brom

führt dabei dem Mechanismus einer elektrophilen Addition folgend zur Ausbildung des Kations 124b.



124b

Welcher Reaktionsweg bei der Halogenaddition tatsächlich beschriftet wird, ob ionisch oder radikalisch kann auch mit den Ergebnissen dieser Arbeit nicht entschieden werden. Zu berücksichtigen ist ferner, daß auch Elektronentransfer-Prozesse bei diesen Reaktionen im Spiel sein können.

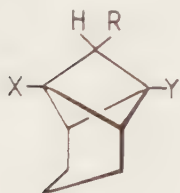
15. Reduktion von [1.1.1]Propellanen

15.1. Reaktion mit Nukleophilen

Während die Addition von nukleophilen Reagenzien an die Zentralbindung von akzeptorsubstituierten Bicyclo[1.1.0]-butanen beobachtet wurde ¹²²), erwiesen sich unsubstituierte oder Donor-substituierte Bicyclobutane als unreaktiv gegenüber Nukleophilen. Dieses Verhalten erklärt sich aus der erhöhten Elektronendichte auf der Rückseite der Brückenkopfbindung, die eine Annäherung nukleophiler Teilchen behindert. Elektronenziehende Substituenten in dieser Position schwächen zum einen die nach außen gerichtete Ladungswolke und erleichtern damit den nukleophilen Angriff, zum anderen stabilisieren sie als Zwischenstufen auftretende Cyclobutyl-Carbanionen.

Mit noch extremerer Ladungsdichte außerhalb der Zentralbindung wurde den Kleinringpropellanen eine Reaktivität gegenüber Nukleophilen abgesprochen ¹⁸). Diese

Vorhersage wurde im Experiment widerlegt. So wurde zunächst über das Verhalten von 13a gegenüber metallorganischen Basen berichtet ¹³⁾, das beispielweise durch Umsetzung mit BuLi und nachfolgender wäßriger Aufarbeitung zu 132k und polymerem 152 abreagiert ¹⁶⁾. Dabei wird durch die nukleophile Addition von BuLi an die zentrale Propellanbindung das Brückenkopfion 132l gebildet, aus dem nach Hydrolyse 132k hervorgeht. 132l kann aber auch ein weiteres Propellan-Molekül angreifen und im Zuge einer anionischen Polymerisation 152 ausbilden ¹²³⁾.



132

<u>132</u>	<u>k</u>	<u>l</u>
X	Bu	Bu
Y	H	Li
R	H	H

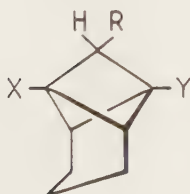


152

Auch die Addition von Grignard-Reagenzien an die Zentralbindung von 13a wurde in jüngster Zeit untersucht ¹²⁴⁾.

15.2. Reduktion mit Lithiumalanat

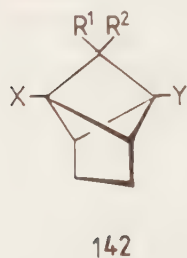
Wie bei den meisten Metallyhydriden läuft normalerweise auch die Reduktion mit LiAlH_4 über eine nukleophile Hydridübertragungs-Reaktion ab. Über die ungewöhnliche Reaktionsbereitschaft von 13a gegenüber LiAlH_4 wurde vor kurzem berichtet ¹⁶⁾. 13a wurde dabei unter Spaltung der Zentralbindung zum Bicyclo[1.1.1]pentan-Derivat 132m reduziert.



132

<u>132</u>	<u>m</u>	<u>n</u>	<u>o</u>
X	H	H	H
Y	H	H	H
R	H	$\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	Ph

Diese Reaktion wurde mit den substituierten Propellanen 56d, 56f, 79c und 79e nachvollzogen, wobei unbeeinflusst von den Resten R nach wäßriger Aufarbeitung die zu 132m analogen Reduktionsprodukte 132n-o und 142b-c in 37-57% Ausbeute isoliert wurden.



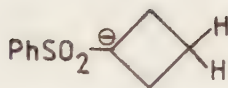
<u>142</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	<u>e</u>
X	H	H	OH	M
Y	H	H	H	H
R ¹	CH=CH-CH ₃	Ph	CH=CH-CH ₃	CH=CH-CH ₃
R ²	H	Ph	H	H

Bei der Umsetzung von 79e wurde neben 142b mit einem Anteil von 10% der tertiäre Alkohol 142d als schwerer flüchtige Komponente isoliert. Seine Bildung bestätigt die Annahme, daß LiAlH_4 als Nukleophil fungiert und damit die Carbanionen-Zwischenstufe 142e durchlaufen wird. Eine Reaktion von 142e mit Luftsauerstoff, der vor der Hydrolyse Zugang zum Reaktionsgut hatte, führte zur Bildung des Alkohols 142d. Durch wäßrige Aufarbeitung unter Stickstoff konnte bei den folgenden Umsetzungen diese Nebenreaktion unterbunden werden.

Das Phänomen, daß [1.1.1]Propellane mit LiAlH_4 unter Spaltung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung reagieren, sei nochmals herausgestellt. Dieses Verhalten dürfte in der Verbindungsklasse reiner Kohlenwasserstoffe einzigartig sein. Während normalerweise Bicyclobutane mit LiAlH_4 nicht unter Spaltung der Brückenkopfbindung reduziert werden ¹²²⁾, ist seit kurzem ein weiteres Beispiel für diesen Reaktionstyp bekannt; das Akzeptor-substituierte Bicyclobutan 14d vermag ebenfalls unter Hydrierung der Zentralbindung zu reagieren ¹²⁵⁾, wobei die Stabilisierung der anionischen Zwischenstufe 153 eine wichtige Rolle spielen dürfte.



14d



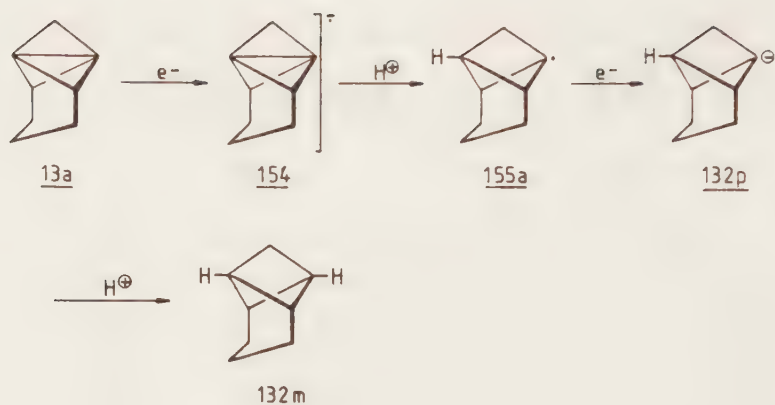
153

Während die nach außen gerichtete Ladungsverteilung im [1.1.1]Propellan eine Annäherung nukleophiler Teilchen an die Zentralbindung behindern sollte, zeigen die aufgeführten Beispiele, daß diese elektrostatische Abstoßung durch eine günstige Energiebilanz der Reaktion überwunden werden kann. Grund dafür scheint die energetische Absenkung des LUMO's zu sein.

Während für 14a die Energie des LUMO's zu 0.2492 a.u. berechnet wurde ⁶¹⁾, liegt das LUMO von 9a auf Grund seines höheren s-Anteils energetisch tiefer bei 0.17602 a.u. ²¹⁾. Den Ergebnissen der Störungstheorie folgend ¹²⁶⁾, ist der Energiegewinn der aus der Wechselwirkung zwischen dem LUMO des Propellans und dem HOMO des Nukleophils resultiert umso größer, je kleiner der Energieunterschied der Grenzorbitale beider Reaktanten ist. Mit Absenkung des LUMO's von 9a wird somit eine stabilisierende Wechselwirkung erzielt, die die Aktivierungsenergie für die Reaktion mit Nukleophilen soweit erniedrigt, daß sie trotz elektrostatischer Abstoßung der Reaktionspartner überwunden werden kann.

15.3. Reduktion mit Lithium in Gegenwart von Ethylendiamin

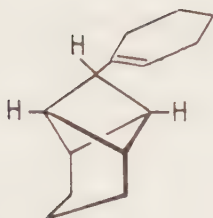
Die erfolgreiche Reduktion von Bicyclobutanen mit Lithium und primären Aminen als Protonenquelle ist hinreichend bekannt ¹²⁷⁾. Schema 32 zeigt den allgemein anerkannten Mechanismus am Beispiel der Hydrierung von 13a. In einem SET-Schritt erfolgt die Übertragung eines Elektrons in das LUMO von 13a. Das acide Amin überträgt auf das gebildete Radikalanion 154 ein Proton. Im nächsten Schritt



fängt das Radikal 155a ein weiteres Elektron ab und bildet das Anion 132p, das durch nochmalige Protonierung in das Reduktionsprodukt 132m übergeht. 132m wurde von Belzner in dieser Reaktion mit 63% Ausbeute erhalten ¹⁶⁾.

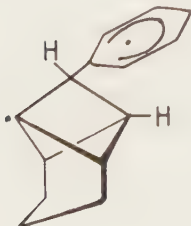
Von komplexerer Natur waren demgegenüber die Umsetzungen der Phenyl-substituierten Propellane 56d und 79c mit Li/Ethylendiamin. Nach wäßriger Aufarbeitung eines Ansatzes mit 56d ließ das Fehlen der Phenyl-Signale im ^1H -NMR-Spektrum erkennen, daß auch der Aromaten-Teil im Propellan-System einer Reduktion unterzogen wurde. Diese Reaktion war, wenn auch unerwünscht, so doch nicht gänzlich überraschend, da Hydrierungen von Aromaten mit Lithium in Aminen seit langem bekannt sind und normalerweise auf der Stufe der Cyclohexene enden ¹²⁸⁾. Für Alkyl-substituierte Benzole ist dabei neben den 1-Alkylcyclohexenen in geringen Mengen auch mit den isomeren 3- und 4-Olefinen zu rechnen ¹²⁹⁾.

Einer Cyclohexen-Struktur konnte damit auch das olefinische Multipllett-Signal bei $\delta = 5.37$ zugeordnet werden. Mit weit mehr Verwunderung war aber auch aus dem ^1H -NMR-Spektrum entnehmbar, daß mit dem Fehlen von Signalen im Bereich $\delta = 2.5 - 3.0$ keinesfalls eine Bicyclopentan-Struktur vom Typ 132q vorlag, da in ihm die chemischen Verschiebungen der Protonen in den Positionen 2 und 6 üblicherweise bei $\delta = 2.5 - 3.0$ liegen.

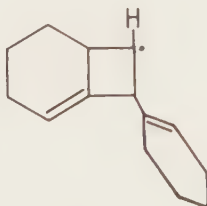


132q

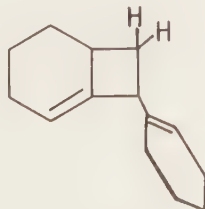
Der breite Signalberg zwischen $\delta = 1.00$ und $\delta = 2.25$ der wenig Aufspaltungsstruktur enthielt, war demgegenüber wenig aussagekräftig. Weitere Information erbrachte das Massenspektrum. Einem Molekülpeak von 190 war zu entnehmen, daß die hydrierte Verbindung acht Wasserstoff-Atome mehr aufwies als das Propelllan 56d. Unter der Annahme, daß vier H-Atome bei der Aromaten-Hydrierung anlagern, mußten am Propelllan-Gerüst weitere vier Wasserstoffe untergebracht werden. Dies scheint möglich, wenn dem zwischenzeitlich gebildeten Brückenkopf-Radikal 155b genügend Zeit verbleibt um in das Radikal 156 umzulagern. Eine gegenüber 155a längere Lebensdauer von 155b könnte durch die gleichzeitige Ausbildung des Arylradikals im Molekül bewirkt werden, das mit dem Radikal in der Brückenkopf-Position um ein weiteres Elektron konkurriert.



155b



156

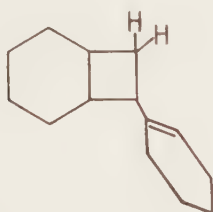


68k

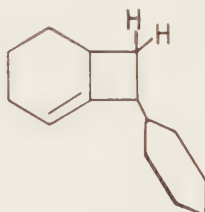
Ob die Hydrierung am Aromaten-Teil des Moleküls tatsächlich schneller abläuft als am Propellan-Gerüst konnte unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht festgestellt werden.

Durch nochmaligen Elektronentransfer und anschließende Protonierung geht 156 dann in das zunächst stabile Bicycloocten 68k über, das jedoch nicht das Endprodukt in dieser Reaktionskette darstellte.

Das Lithium-Amin-System ist auch befähigt, isolierte Doppelbindungen zu reduzieren und dies vor allem, wenn die π -Bindung in ein gespanntes Ringsystem involviert ist ^{130,131}). So ist nicht schwer einzusehen, daß in 68k die Bicycloocten-Doppelbindung nochmals einer Hydrierung unterliegt und schließlich das Bicyclooctan-Derivat 157 als isolierbares Reduktionsprodukt gebildet wird.



157

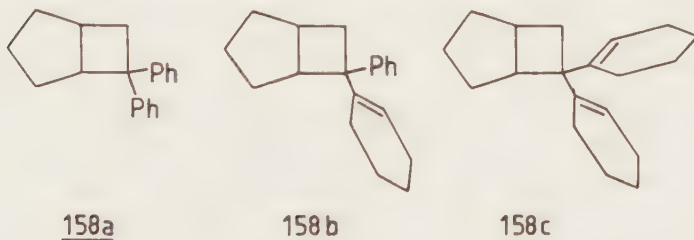


68l

Die ^{13}C -NMR-Daten sind mit dieser Struktur in Einklang zu bringen, wenngleich es schwierig erscheint, für die Vielzahl von nahe beieinander liegenden Signalen eine exakte Zuordnung zu treffen. Mit dem Auftreten von lediglich zwei Signalen im olefinischen Bereich (ein Singulett und ein Dublett) können Cyclohexen-Isomere, die in der 3- und 4-Position substituiert sind, ausgeschlossen werden. Ein Vergleich von 157 mit cis- und trans-angeordneten Bicyclo[4.2.0]octanen ergab für 157 eine cis-Anellierung ¹³²). Das teilweise Auftreten eines doppelten Liniensatzes im aliphatischen Bereich dürfte durch die exo- und endo-Anordnung des Cyclohexenrings hervorgerufen sein.

Neben 157 scheint auch die Bildung von 681 denkbar, das im Vergleich mit 157 im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum ähnliche chemische Verschiebungen aufweisen sollte. 681 wäre durch vollständige Hydrierung des Aromatenteils entstanden und widerspricht damit den Erkenntnissen, die über das Li/Amin-Reduktionssystem vorliegen¹³³⁾, so daß ich doch 157 den Vorrang geben möchte.

Eine kaum zu identifizierende Produktverteilung wurde bei der Reduktion des Diphenyl-substituierten Propellans 79c mit Li in Ethylendiamin erhalten. Im Massenspektrum wurden für dieses Gemisch Molekülpeaks von nahezu gleicher Intensität registriert, die Verbindungen zuzuordnen sind, die um vier, acht und zwölf Wasserstoff-Atome schwerer sind als 79c. Wird ein Mechanismus wie er zu 157 führt zugrunde gelegt, können diesen Verbindungen die Strukturen 158a-c zugeordnet werden.



^{13}C - und ^1H -NMR-Daten widersprechen mit dem Vorhandensein von aliphatischen, olefinischen und aromatischen Signalen dieser Strukturzuweisung nicht grundsätzlich, machen jedoch auf Grund der Vielzahl von Linien eine exakte Zuordnung unmöglich. Der Strukturvorschlag von 158a-c bleibt deshalb mit einem spekulativen Anteil behaftet.

16. Reaktion mit elektronenarmen Alkenen und Carbenen

Bereits der olefinische Bindungscharakter der Zentralbindung in Bicyclo[1.1.0]butanen gab Anlaß, die Reak-

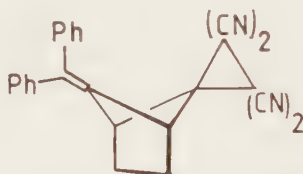
tivität dieser Verbindungsklasse gegenüber Dienophilen zu untersuchen. Je nach Art der Olefine wurden dabei Addukte isoliert, die über einen Cycloadditions- oder En-Mechanismus gebildet wurden ^{134,135}). Mit der hohen lokalen Ladungskonzentration an den Brückenkopf-Positionen sollten auch Kleinringpropellane geeignete Reaktionspartner für diese Alkene sein.

16.1. Umsetzung von [1.1.1]Propellanen mit Alkenen

Die von Wiberg ²⁸⁾ durchgeführten Umsetzungen von 9a mit elektronenarmen Alkenen bestätigten die große Reaktionsbereitschaft des Propellan-Systems. So führte beispielsweise die Umsetzung mit Tetracyanoethylen (TCNE) zum Methylencyclobutan-Derivat 159.



159

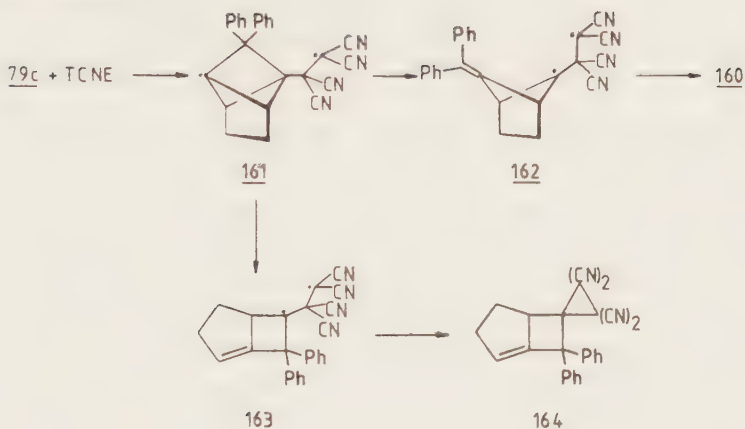


160

Diese Addition von TCNE wurde mit 79c nachvollzogen, wobei nach Umsetzung in Cyclohexan eine äußerst schwerlösliche Verbindung isoliert wurde, die an Hand der ¹H- und ¹³C-NMR-Daten als exo-Methylenverbindung 160 identifiziert wurde.

Unter der Annahme eines radikalischen Mechanismus sei der Ablauf der Reaktion in Schema 33 skizziert. TCNE addiert an einer Brückkopf-Position von 79c unter Ausbildung des Diradikals 161. In Analogie zu der bereits mehrfach erwähnten Umlagerung des Bicyclo[1.1.1]pentyl-Radikals 148 in das 3-Methylencyclobutylradikal 149 ^{120,136}), erfolgt in 161 die Spaltung der C-1 - C-7-

Schema 33:



-Bindung. Es entsteht das Diradikal **162**, das durch intramolekulare Radikalrekombination in die Spiroverbindung **160** übergeht.

Die ebenfalls mögliche Spaltung der C-1 - C-2-Bindung in **161** würde über das Diradikal **163** zu **164** führen. Dieses Produkt wurde nicht isoliert und kann unschwer damit erklärt werden, daß bei der Umlagerung von **161** zu **162** das zwischenzeitlich durchlaufene Benzylradikal eine Energieabsenkung bewirkt und schließlich auch **162** durch die Konjugation der olefinischen Doppelbindung mit den Phenylresten eine günstigere Zwischenstufe darstellt.

Während der Ablauf der Reaktion grundsätzlich auch über die zwitterionische Zwischenstufe möglich ist, deutet ein geringer Solvens-Effekt bei der Umsetzung von **2a** mit TCNE in Cyclohexan und Acetonitril ($k_{\text{MeCN/C}_6\text{H}_{12}} < 2$) darauf hin, daß kein ionischer Mechanismus abläuft ²⁸⁾.

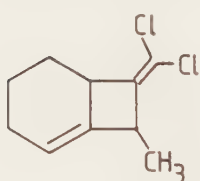
Mit einem Mißerfolg endete die Umsetzung von **79c** mit Dehydrobenzol. Erhitzte man eine Lösung aus 2-Diazoniumbenzoat ¹³⁷⁾ und Propellan **79c** in Dichlorethan 1 Stunde auf 50°C, war zwar im zähen Rohprodukt kein Propellan

mehr nachweisbar; die breiten Signalberge im ^1H -NMR-Spektrum ließen jedoch darauf schließen, daß lediglich polymeres Material gebildet wurde.

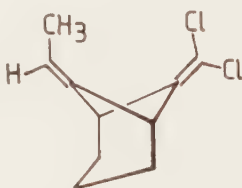
16.2. Reaktion von 56a mit Dichlorcarben

Mit der Umsetzung von 13a mit Dichlorcarben zeigte Belzner ¹¹⁶⁾, daß [1.1.1]Propellane auch geeignete Reaktionspartner für elektrophile Carbene darstellen.

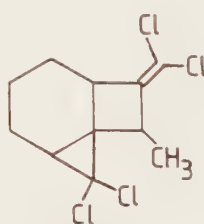
Versetzte man eine Suspension aus Kalium-tert-butylat (KO-t-Bu) und 56a in Pentan bei 0°C mit Chloroform, wurden bei der destillativen Aufarbeitung drei Produkte isoliert. Eine Fraktion bei $40^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr enthielt ein 1:1-Gemisch aus 165 und 166. Bei $75^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr destillierte das 2:1-Addukt 167 über. Durch mehrmalige Destillation konnte 166 im Destillat angereichert werden, eine vollständige Abtrennung von 165 gelang dabei jedoch nicht.



165



166



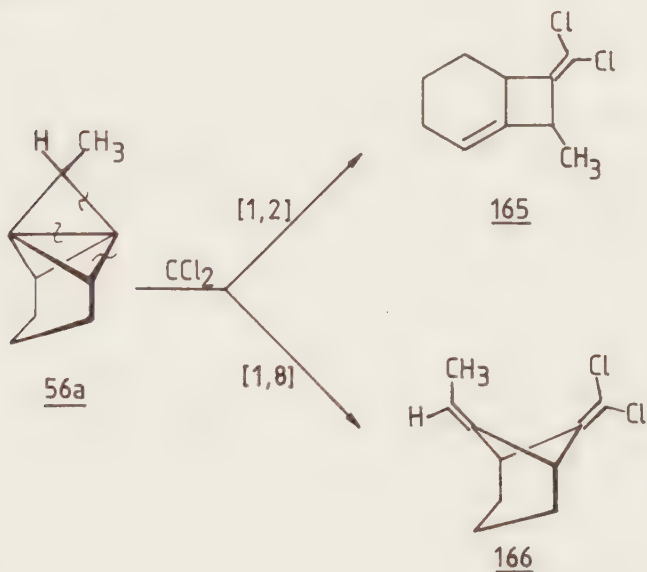
167

167 stellt das Folgeprodukt einer Dichlorcarben-Addition an die olefinische Doppelbindung in 165 dar.

Halogencarbene liegen im Singulett-Grundzustand vor ¹³⁸⁾ und gehen deshalb normalerweise Synchronreaktionen ein. Jones ¹³⁹⁾ hatte bereits für die Addition von Carbenen an Bicyclo[1.1.0]butane, die zu 1,4-Pentadienen führt, einen entsprechend konzertierten Mechanismus vorgeschlagen. Betrachtet man das [1.1.1]Propellan-Gerüst als zwei zusammengesetzte Bicyclobutan-Ein-

heiten, kann die synchrone Spaltung der Zentralbindung und einer Seitenbindung im Bicyclobutan direkt auf das [1.1.1]Propellan übertragen werden. Schema 34 verdeutlicht das noch einmal.

Schema 34:



Gleichzeitige Spaltung von Zentralbindung und C-1 - C-8-Bindung führt zu 166. Wird dagegen neben der Zentralbindung auch die C-1 - C-2-Bindung geöffnet, resultiert daraus 165.

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeines

1.1. Meßgeräte

^1H -NMR-Spektren wurden mit dem EM 360 der Firma Varian bzw. mit dem WP 80 CV der Firma Bruker mit Tetramethylsilan (TMS) als internem Standard aufgenommen.

^{13}C -NMR-Spektren wurden mit dem WP 80 FT der Firma Bruker gemessen. Als interner Standard diente TMS.

IR-Spektren wurden mit dem IR-IFS der Firma Bruker gemessen.

Massenspektren wurden mit dem Spektrometer MS 902 der Firma AEI aufgenommen. M^+ bedeutet Molekülpeak, relative Intensitäten (in %) werden in Klammern angegeben. Die Ermittlung der hochaufgelösten Molekülmassen erfolgte mit dem gleichen Gerät.

Verbrennungsanalysen wurden im mikroanalytischen Labor des Instituts für Organische Chemie der Universität München durchgeführt.

1.2. Lösungsmittel und Arbeitsweise

Die Reinigung der Lösungsmittel erfolgte nach Standardverfahren¹⁴⁰⁾. Wasserfreie Lösungsmittel wurden unter Reinstickstoff destilliert und aufbewahrt. Reaktionen mit feuchtigkeits- und luftempfindlichen Substanzen wurden in getrockneten Geräten und unter Reinstickstoff durchgeführt.

Um die spontane Polymerisation der Propellane zu vermei-

den, wurden die verwendeten Lösungsmittel im Vak. auf-kondensiert oder, wenn dies wegen der Schwerflüchtigkeit des Lösungsmittels nicht möglich war, nach vorhergehen-dem Entgasen zugesetzt. Glasgeräte, die zur Synthese, Um-setzung und Lagerung von Propellananen zum Einsatz kamen, wurden durch Spülen mit verdünntem Ammoniak vorbehandelt.

1.3. Synthese der Ausgangsmaterialien

Die Herstellung der Bicyclobutane Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]-heptan (12a)¹⁴¹⁾, Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan (36a)¹⁴²⁾ und 7,7-Diphenyltetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan (86a)⁷⁸⁾ erfolgte entsprechend den Literaturangaben.

p-Toluolsulfonylbromid (Tosylbromid, TsBr) wurde nach Lit.¹⁴³⁾ synthetisiert.

n-Butyllithium (Buli) wurde als 1.6 N Lösung in Hexan von der Metallgesellschaft AG, Frankfurt, erworben.

Die übrigen Chemikalien stammten von Janssen, Fluka AG und Merck-Schuchardt.

2. Syntheseversuch zu 2,2-Diaryltricyclo[1.1.1.0^{1,3}]-pentanen

2.1. Synthese der Ausgangsolefine

2.1.1. 1,1-Diphenyl-2-methylpropen (26a)

a) 1,1-Diphenylisopropenylcarbinol (29a)

1.00 mol Phenylmagnesiumbromid in 350 ml Ether wurden nach Standardverfahren¹⁴⁴⁾ hergestellt und mit 460 g (450 mmol) Isobuttersäure-methylester zur Reaktion ge-bracht. Die Suspension wurde zunächst 1 h unter Rück-flußkochen erhitzt, dann weitere 15 h bei Raumtemp. ge-

rührt. Nach Hydrolyse mit Eiswasser wurde der Niederschlag mit halbkonzentrierter Salzsäure gelöst, die Etherphase abgetrennt, mit Bisulfitlösung und Wasser ausgeschüttelt und schließlich über MgSO_4 getrocknet. Nach Abrotieren des Lösungsmittels im Vak. wurden 100 g (98%) 29a in öliger Form erhalten, das für die weitere Umsetzung keiner Reinigung bedurfte.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.83$ (d; 6 H, CH_3), 1.90 (s; 1 H, OH), 2.48 - 2.98 (sept; 1 H, CH), 6.80 - 7.40 (m; 10 H, Aromaten-H).

b) Überführung von 29a in das 1-Chlor-1,1-diphenyl-2-methylpropan (30) und HCl-Eliminierung

100 g (442 mmol) 29a wurden in 450 ml Ether vorgelegt. 30 wurde gebildet durch 13-stündiges Einleiten von Chlorwasserstoff, der einer Bombe entnommen wurde. Nach Abziehen des Ethers wurde der braune ölige Rückstand mit 320 g Pyridin 3.5 h zum Sieden erhitzt. Das gebildete Pyridiniumchlorid wurde anschließend in 750 ml 2 N Schwefelsäure gelöst, die wäßrige Phase abgetrennt und die etherische Schicht zunächst mit 2 N H_2SO_4 , dann mit Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen über MgSO_4 und Abrotieren des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt durch Destillation gereinigt. Bei $90-92^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr wurden 45.0 g (52%) 1.1-Diphenyl-2-methylpropan (26a) isoliert.

c) Dehydratisierung von 29a unter HI-Katalyse

65.2 g (288 mmol) 29a wurden mit 2 ml einer ethanolischen HI-Lösung versetzt und 1.5 h auf 85°C erhitzt. Nach Verdünnen mit 100 ml Ether wurde die Lösung mit 2 N Natronlauge und anschließend mit Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen der etherischen Schicht erfolgte die Destillation, bei der 39.4 g (64%) 26a als

Öl erhalten wurden.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.78 (s; 6 H, CH₃), 7.00 (s; 10 H, Aromaten-H).

2.1.2 9-Isopropylidenfluoren (26b)

a) über McMurry-Reaktion

28.3 g (178 mmol) wasserfreies TiCl₃ wurden in 275 ml Dimethoxyethan vorgelegt. Nach Zugabe von 4.45 g (641 mmol) Lithium wurde 2 h unter Rückfluß erhitzt. Man ließ die schwarze Suspension auf Raumtemp. abkühlen und tropfte eine Mischung aus 1.52 g (8.50 mmol) Fluorenon und 1.94 g (34.0 mmol) Aceton in 35 ml Dimethoxyethan zu. Anschließend wurde der Ansatz zunächst bei Raumtemp. 3.5 h gerührt, dann 16 h unter Rückflußkochen erhitzt. Nach Verdünnen der Suspension mit 150 ml Pentan wurde über Florisil abfiltriert und das klare gelbe Filtrat vom Lösungsmittel befreit. Durch Kristallisation aus Ethanol konnten 840 g (48%) 26b in gelben Nadeln mit Schmp. 111-115°C (Lit. 113°C)³⁴⁾ erhalten werden.

b) über Grignard-Reaktion

0.50 mol Isopropylmagnesiumbromid in 250 ml Ether wurden nach Standardverfahren¹⁴⁴⁾ hergestellt. Zu dieser Lösung tropfte man 90.1 g (500 mmol) Fluorenon in 500 ml Ether. Nach einstündigem Rückflußkochen wurde über Nacht bei Raumtemp. gerührt und dann mit halbkonzentrierter Salzsäure unter Eiskühlung hydrolysiert. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 107 g (97%) 9-Fluorenylisopropylcarbinol (29b) isoliert.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.69 (d; 6 H, CH₃), 2.25 (sept; 1 H, -CH), 2.80 (s; 1 H, -OH), 6.90 - 7.40 (m; 8 H, Aromaten-H).

107 g (477 mmol) 29b wurden nach Zugabe von 10 ml ethanolischer HI-Lösung 1.5 h auf 85°C erhitzt. Nach Verdünnen mit Ether wurde mehrmals mit 2 N Natronlauge extrahiert und zum Schluß mit Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen der etherischen Schicht über MgSO₄ wurde das Lösungsmittel im Vak. entfernt. Durch Kristallisation aus Ligroin konnten 50.3 g (47%) 26b isoliert werden.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.48 (s; 6 H, CH₃), 7.05 - 7.75 (m; 8 H, Aromaten-H).

2.2. Halogenierung der Allylposition in 26a-b

2.2.1. Halogenierung mit N-Chlorsuccinimid (NCS)

a) Umsetzung von 26b

Eine Mischung aus 0.340 g (1.60 mmol) 26b, 0.430 g (3.30 mmol) NCS und 20 mg Dibenzoylperoxid (DBP) in 3 ml CCl₄ wurden 5 h unter Rückflußkochen erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurden feste Bestandteile abfiltriert und das Lösungsmittel im Vak. entfernt. Im ¹H-NMR-Spektrum des Rohöls waren nur Signale sichtbar, die dem Edukt 26b zuzuordnen waren.

b) Umsetzung von 26a

Die Umsetzungen wurden unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt, die Tab. 13 zu entnehmen sind.

Dabei wurden 26a, NCS und 1 Gewichtsprozent DBP (bezogen auf NCS) in CCl₄ unter Rückflußkochen erhitzt. Teilweise wurden die Versuche unter gleichzeitiger Bestrahlung mit UV-Licht durchgeführt. Nach beendeter Reaktionszeit wurde nach Aufnahme eines ¹H-NMR-Spektrums entweder das Material unter Zusatz von DBP zur nochmaligen Reaktion eingesetzt oder aufgearbeitet, d.h. von festen Bestandteilen abfiltriert und das Lösungsmittel im Vak. ent-

fernt. Neben nicht umgesetztem Edukt 26a wurde 2-Chlor-methyl-1,1-diphenylpropen (31) und 3-Chlor-2-chlormethyl-1,1-diphenylpropen (27a) in wechselnder Zusammensetzung erhalten.

Tab. 13: Umsetzung von 26a mit NCS

Nr.	eingesetzte Substanz [mmol]	NCS [mmol]	Reaktions- bedingungen	Produkt- verteilung <u>27a</u> : <u>31</u> : <u>26a</u>
1	<u>26a</u> 2.00	4.00	23 h	1 : 14 : 3
2	aus 1	6.00	23 h	1 : 2 : 0
3	aus 2	6.00	23 h	Polymer
4	<u>26a</u> 2.00	20.00	19 h	1 : 11 : 0
5	<u>26a</u> 2.00	6.00	16 h / hv	1 : 2 : 0
6	<u>26a</u> 27.40	82.50	40 h / hv	6 : 1 : 0
7	aus 6	47.40	20 h / hv	1 : 2 : 0
8	aus 7	20.00	20 h / hv	1 : 1 : 0
9	aus 8	20.00	25 h / hv	1 : 0 : 0

Das im Versuch Nr. 9 anfallende Rohmaterial wurde einer Kurzwegdestillation unterzogen. Bei $100^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr wurden 2.10 g (34%) 27a erhalten, das eine Verunreinigung enthielt, die destillativ nicht abzutrennen war.

31:

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.88$ (s; 3 H, CH_3), 4.03 (s; 2 H, $-\text{CH}_2\text{Cl}$), 7.00 - 7.65 (m; 10 H, Aromaten-H).

27a:

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 4.25$ (s; 4 H, $-\text{CH}_2\text{Cl}$), 7.00 - 7.65 (m; 10 H, Aromaten-H).

2.2.2. Halogenierung mit N-Bromsuccinimid (NBS)

a) Umsetzung von 26a

48.4 g (232 mmol) 26a, 82.7 g (465 mmol) NBS und 1.20 g (5.00 mmol) DBP wurden in 300 ml CCl_4 1.5 h unter Rückflußkochen erhitzt. Nach Abfiltrieren des gebildeten Succinimids und Entfernen des Lösungsmittels im Vak. wurden 82.5 g (97%) 3-Brom-2-brommethyl-1,1-diphenylpropen (32a) als gelbe, ölige Flüssigkeit erhalten, die keiner weiteren Reinigung bedurfte.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 4.15$ (s; 4 H, $-\text{CH}_2\text{Br}$), 7.15 (s; 10 H, Aromaten-H).

MS (20eV): $m/e = 368, 366, 364$ (M^+ , 2%), 287, 285 ($\text{M}^+ - \text{Br}$, 22), 205 (22), 154 (100), 122 (49), 119 (89).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}^{79}\text{Br}_2$ Ber. 363.946 Gef. 363.948 (MS)

b) Umsetzung von 26b

23.4 g (113 mmol) 26b, 40.4 (227 mmol) NBS und 0.40 g (1.6 mmol) DBP wurden 16 h unter Rückflußkochen erhitzt. Nach Abfiltrieren des gebildeten Succinimids wurde der Feststoff mehrmals mit heißem CCl_4 extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. konnte das Produkt aus Ligroin kristallisiert werden. Auf diese Weise wurden 16.4 g (45%) 2-Brom-1-brommethyl-(9-fluorenyl)ethyliden (32b) als oranger Feststoff erhalten, der bei $140\text{--}145^\circ\text{C}$ unter Zersetzung schmilzt.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.69$ (s; 4 H, $-\text{CH}_2\text{Br}$), 7.20 - 7.93 (m; 8 H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 33.35$ (t; 2 $\text{CH}_2 - \text{Br}$), 119.76, 126.34, 127.85, 129.33 (4d; Aromaten-C), 134.09 (s; C-1, C-9'), 136.60 (s; C-11', C-12'), 141.33 (s; C-10', C-13').

MS (70eV): $m/e = 366, 364, 362 (M^+, 1\%), 285, 283 (2), 206 (6), 180 (100), 152 (24), 122 (22), 105 (30).$

2.3. Synthese von Chlormethyl-Derivaten durch Substitution

2.3.1. Brom-Chlor-Austausch von 32a

a) mit KCl/DMSO

8.00 g (21.8 mmol) 32a wurden mit 21.2 g (280 mmol) KCl in 220 ml Dimethylsulfoxid (DMSO) 22 d bei Raumtemp. gerührt. Zur Aufarbeitung wurde die Suspension mit 100 ml Ether versetzt und mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen der Etherphase über $MgSO_4$ entfernte man das Lösungsmittel im Vak. Das 1H -NMR-Spektrum des Rückstandes lieferte den Hinweis, daß Eduke 32a, Dichlorverbindung 27a und 3-Brom-1-chlormethyl-1,1-diphenylpropen (33) im Verhältnis 1:1:1 vorlagen.

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 4.15 (s; 4 H, 2 -CH_2Br(aus\ 32a)), 4.17, 4.20 (2s; 4 H, -CH_2Cl, -CH_2Br(aus\ 33)), 4.25 (s; 4 H, 2 -CH_2Cl(aus\ 27a)), 7.20 (s; Aromaten-H).$

MS (20eV): $m/e = 366 (M^+ \text{ für } 32a, 0.7\%), 322 (M^+ \text{ für } 33, 2), 287 (M^+ \text{ für } 27a, 11).$

b) mit Benzyltrimethylammoniumchlorid/DMSO

18.3 g (50.0 mmol) 32a wurden in 50 ml DMSO mit 47.8 g (257 mmol) wasserfreiem Benzyltrimethylammoniumchlorid 3 d bei Raumtemp. gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte wie oben. Dabei wurden 13.0 g (94%) 27a als gelbes Öl erhalten.

1H -NMR (CCl_4): $\delta = 4.25 (s; 4 H, -CH_2Cl), 7.20 (s; 10 H, Aromaten-H).$

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 43.31 (t; 2 -CH_2Cl), 127.97 (2C),$

128.61 (4C), 128.85 (4C) (3d; Aromaten-C), 130.30 (s; C-2), 140.09 (2C) (s; Aromaten-C), 147.69 (s; C-1).

MS (70eV): m/e = 278, 276 (M^+ , 13%), 243, 241 ($M^+ - Cl$, 42), 205 (54), 191 (25), 154 (100), 91 (46).

$C_{16}H_{14}^{35}Cl_2$: Ber. 276.04726 Gef. 276.041 (MS).

2.3.2. Brom-Chlor-Austausch von 32b

16.4 g (45.0 mmol) 32b wurden in 50 ml DMSO mit 44.0 g (590 mmol) KCl 10 d bei Raumtemp. gerührt und der Ansatz wie unter 2.3.1. aufgearbeitet. Dabei wurden 12.1 g (91%) 2-Chlor-1-chlormethyl-(9-fluorenyl)ethyliden (27b) als oranger Feststoff erhalten, der bei 118-123°C unter Zersetzung schmilzt.

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 4.74 (s; 4 H, $-CH_2Cl$), 7.16 - 7.87 (m; 8 H, Aromaten-H).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 44.49 (t; 2 CH_2Cl), 119.73, 125.79, 127.73, 129.33 (4d; Aromaten-C), 136.45 (s; C-11', C-12'), 137.18 (s; C-1), 140.87 (s; C-9'), 141.21 (s; C-10', C-13').

MS (70eV): m/e = 278, 276, 274 (M^+ , 7%), 241, 239 (20), 180 (100), 165 (20), 152 (33), 122 (18).

$C_{16}H_{12}^{35}Cl_2$: Ber. 274.03161 Gef. 274.035 (MS).

2.4. Dibromcarben-Addition

2.4.1. Dibromcarben aus Bromoform unter PTC-Bedingungen

a) Umsetzung von 32a

Mehrere Umsetzungen wurden unter Variation des Phasentransferkatalysators und der Reaktionsbedingungen durch-

geführt und sind in Tab. 14 zusammengefaßt.

Alle Carben-Reaktionen wurden nach folgendem Ablauf durchgeführt:

In einem Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter legte man das Olefin (32a), gelöst in Methylenchlorid, neben Bromoform (CHBr_3) und Phasentransferkatalysator (PTC) vor. Bromoform und PTC wurden im Molverhältnis 100 : 1.5 eingesetzt. Dann tropfte man unter kräftigem Rühren langsam 50proz. Natronlauge zu, rührte anschließend entweder bei Raumtemp. oder unter Erwärmen auf 60°C . Die Reaktionszeiten wurden variiert. Die meist schwarze Mischung wurde mit wenig Wasser verdünnt und zweimal mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Anteile wurden dreimal mit Wasser ausgeschüttelt und dann über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. wurde das verbleibende Öl $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht.

Tab. 14: Umsetzung von 32a mit Dibromcarben

<u>32a</u> [mmol]	CHBr_3 [mmol]	NaOH [g]	PTC	Reaktions- bedingungen	<u>34</u> : <u>32a</u>
5.0	10.0	4.0	TEBAC	RT / 20 h	1 : 4
5.0	10.0	6.0	TEBAC	RT / 23 h	5 : 8
5.0	10.0	6.0	Bu_4NBr	60°C / 3 h	1 : 0
3.5	7.5	6.0	CeMe_3NBr	60°C / 3 h	1 : 6
3.5	7.5	6.0	CeMe_3NBr	RT / 19 h	1 : 0

Je nach Dauer der Reaktionszeit wurde neben 32a als einziges Reaktionsprodukt 2-Brommethyl-1,1-diphenyl-4,4,4-tribrombut-1-en (34) isoliert. Das Produkt-Edukt-Verhältnis ist in Tab. 14 wiedergegeben.

34:

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 4.20$ (s; 2 H, $-\text{CH}_2\text{Br}$), 4.42 (s; 2 H, $-\text{CH}_2-\text{CBr}_3$), 7.15 (s; 10 H, Aromaten-H).

b) Umsetzung von 27a

Die Reaktion von 27a mit Dibromcarben wurde wie oben durchgeführt. Die Mengenangaben und Reaktionsbedingungen sind in Tab. 15 aufgeführt. Nach Aufarbeitung wurde in allen Fällen nur das Edukt 27a rückisoliert.

Tab. 15: Umsetzung von 27a mit Dibromcarben

<u>27a</u> [mmol]	CHBr_3 [mmol]	CH_2Cl_2 [ml]	NaOH [g]	PTC	Reaktions- bedingungen
2.0	4.0	2.0	4.0	CeMe_3NBr	$60^\circ\text{C} / 3 \text{ h}$
2.0	4.0	2.0	4.0	CeMe_3NBr	RT / 16 h
1.2	2.4	0.4	1.0	TEBAC	RT / 20 h
5.0	25.0	-	4.0	A	RT / 16 h

A = Benzyldimethyl-2-hydroxyethylammoniumchlorid

c) Umsetzung von 27b

Die Reaktion von 27b mit Dibromcarben wurde wie oben durchgeführt. Mengenangaben und Reaktionsbedingungen sind Tab. 16 zu entnehmen. Nach der Aufarbeitung wurde in allen Fällen nur polymeres Material isoliert. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum waren breite Signale bei $\delta = 7 - 8$ und $\delta = 1 - 2$ sichtbar; olefinische Signale fehlten.

Tab. 16: Umsetzung von 27b mit Dibromcarben

<u>27b</u> [mmol]	CHBr ₃ [mmol]	CH ₂ Cl ₂ [ml]	NaOH [g]	PTC	Reaktions- bedingungen
5.0	25	5.0	1.0	A	RT /16 h
5.0	25	5.0	1.0	A	RT /1.5 h
5.0	25	5.0	1.0	CeMe ₃ NBr	RT /16 h
5.0	25	5.0	1.0	CeMe ₃ NBr	0°C/1.5 h
5.0	25	-	2.0	Bu ₄ NBr	RT/15 h

A = Benzyldimethyl-2-hydroxyethylammoniumchlorid

2.4.2. Dibromcarben aus PhHgCBr₃

Phenyltribrommethylmercurat (PhHgCBr₃) wurde nach Literaturvorschrift^{39b)} synthetisiert.

a) Umsetzung von 27a

PhHgCBr₃ und 27a wurden in Benzol unter Rückfluß erhitzt. In Variation der Reaktionszeit und unter Abänderung der Molverhältnisse wurde eine Versuchsreihe aufgestellt, die in Tab. 17 ersichtlich ist. Nach Abfiltrieren von ausgefallenem Phenylquecksilberbromid wurde das Lösungsmittel im Vak. entfernt und der Rückstand ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht.

Unabhängig vom Molverhältnis an 27a und PhHgCBr₃ wurde bei kurzen Reaktionszeiten ausschließlich Edukt rückisoliert. Nach über 10-stündigem Rückflußkochen war nur noch polymeres Material nachweisbar.

Tab. 17: Umsetzung von 27a mit PhHgCBr_3

<u>27a</u> [mmol]	PhHgCBr_3 [mmol]	Benzol [ml]	Reaktions- zeit	Produkt
4.0	1.3	0.6	1 h	<u>27a</u>
4.0	1.3	1.5	2 h	<u>27a</u>
4.0	1.3	1.5	17 h	Polymer
1.5	3.0	3.0	7 h	<u>27a</u>
1.5	7.0	4.0	22 h	Polymer

b) Umsetzung von 27b

Die Durchführung der Reaktion erfolgte wie oben. Reaktionsparameter sind in Tab. 18 zusammengefaßt.

Tab. 18: Umsetzung von 27b mit PhHgCBr_3

Nr.	<u>27b</u> [mmol]	PhHgCBr_3 [mmol]	Reaktions- zeit	$^1\text{H-NMR}$ -Verschiebung im Bereich $\delta = 4 - 5$ δ -Werte (CCl_4)
1	2.0	2.0	2 h	4.7 (s) (<u>27b</u>)
2	2.0	3.0	3 h	4.6 (s), 4.7 (s) (1:2)
3	1.5	3.0	8 h	4.6 (s), 4.7 (s) (1:1)
4	2.0	2.6	15 h	4.3 (s), 5.0 (s) (1:1)
5	2.0	2.0	23 h	4.1 (d)

Wie Tab. 18 deutlich macht, wurde bei Reaktionszeiten unter 2 h (Nr.1) nur Edukt isoliert, wobei farbloses PhHgBr abfiltriert wurde. Bei Umsetzungen von 3 - 8 h (Nr. 2-3) wurde neben dem Edukt-Signal im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das Singulett bei $\delta = 4.6$ registriert, dessen Intensität mit längerer Reaktionszeit zunahm. Sehr wahrschein-

lich handelt es sich dabei um 32b. Der abfiltrierte Niederschlag war bei diesen Umsetzungen tiefschwarz gefärbt. Umsetzungen, die länger als 12 h dauerten (Nr. 4-5), führten zu nicht reproduzierbaren Ergebnissen. Welche Produkte den Signalen bei $\delta = 4.3$ (s) und $\delta = 4.1$ (d) zuzuordnen sind, blieb unklar. Das Singulett bei $\delta = 5.0$ könnte dem CBr_3 -Substitutions-Produkt 35 zuzuordnen sein.

3. 8-Alkyltetracyclo[5.1.0. $\overset{1}{0}$ ^{1,6.0^{2,7}}]octane

3.1. Synthese der Carbonylverbindungen

3.1.1. 1-Adamantanaldehyd (37)

3.1.1.1. 1-Adamantancarbonsäurechlorid (38)

12.5 g (69.3 mmol) 1-Adamantancarbonsäure wurden mit 7.5 ml (104 mmol) Thionylchlorid 2 h unter Rückfluß kochen erhitzt. Nach beendeter SO_2/HCl -Entwicklung wurde überschüssiges Thionylchlorid abdestilliert und das Produkt im Hochvak. getrocknet. Die Umsetzung lieferte in 100proz. Ausbeute 13.7 g 1-Tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]-decylcarbonylchlorid (38) mit einem Schmelzpunkt von $51-52^\circ\text{C}$ (Lit. $49-51^\circ\text{C}$)⁴⁵⁾.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.72$ (pseudo s; 6 H, 4- H_2 , 6- H_2 , 10- H_2), 1.97 (pseudo s; 6 H, 2- H_2 , 8- H_2 , 9- H_2), 2.08 (m; 3 H, 3-H, 5-H, 7-H).

3.1.1.2. 1-Adamantanaldehyd (37)

Zu einer Lösung aus 3.01 g (70.0 mmol) Ethylenimin und 7.08 g (70.0 mmol) Triethylamin in 50 ml Ether wurden bei -10°C innerhalb von 1 h unter gutem Rühren 13.9 g (70.0 mmol) 38 in 30 ml Ether zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde weitere 0.5 h gerührt und das ausgefallene Ammoniumhydrochlorid abgefrittet und mit Ether nachgewaschen. Die vereinigte etherische Lösung wurde auf 50 ml Gesamtvolumen eingeengt. Unter Eiskühlung tropfte man nun innerhalb von 0.5 h eine Suspension aus 0.76 g (20.0 mmol) Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH_4) in 16 ml Ether (1.25 M) zu und ließ die Mischung noch 1 h rühren. Die Hydrolyse erfolgte mit 60 ml 2 N Schwefelsäure. Nach dreimaliger Extraktion der wäßrigen Phase mit Ether wurden die vereinigten organischen Anteile mit Wasser, Bicarbonat-Lösung und nochmals mit Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen über MgSO_4 und Abrotieren des Ethers wurden durch Destillation bei $120\text{-}130^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr 8.20 g (71%) 1-Tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]-decylaldehyd (37) erhalten (Lit. $130\text{-}140^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr)¹⁴⁵.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.73 (pseudo s; 12 H, $-\text{CH}_2$), 2.04 (m; 3 H, $-\text{CH}$), 9.25 (s; 1 H, $-\text{CHO}$).

3.1.2. 1-Adamantylacetaldehyd (40)

3.1.2.1. 1-Adamantylessigsäure (41)

In einem 4-l-Dreihalskolben wurden 800 ml 90proz. Schwefelsäure und 25.0 g (176 mmol) BF_3 -Etherat vorgelegt. Bei $8\text{-}10^{\circ}\text{C}$ tropfte man unter Rühren innerhalb von 4 h eine Mischung aus 100 g (465 mmol) 1-Bromadmantan, gelöst in 660 ml (8.25 mmol) 1,1-Dichlorethylen zu. Anschließend wurde der Ansatz noch 1 h bei $10\text{-}15^{\circ}\text{C}$ gerührt. Dann erfolgte die Hydrolyse mit 500 ml Eiswasser, wobei unter HCl -Entwicklung die Säure als farbloser Feststoff ausfiel. Sie wur-

de durch Zugabe von Ether gelöst und die wäßrige Phase mehrmals mit Ether extrahiert. Die Reinigung erfolgte mittels Säure-Base-Trennung, wobei die vereinigten Ether-Extrakte mit 2 l 2 N Natronlauge ausgeschüttelt wurden. Durch Ansäuern mit 2 N Schwefelsäure wurde 41 erneut gefällt und durch Ausschütteln mit Ether wieder in Lösung gebracht. Die vereinigten organischen Anteile wurden über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels konnten 83.0 g (91%) 1-Tricyclo-[3.3.1.1^{3,7}]decylessigsäure (41) mit Schmp. 134-136°C (Lit. 136°C)⁴⁵⁾ erhalten werden.

¹H-NMR (CDCl_3): δ = 1.60 - 1.70 (m; 12 H, 6 Ad-CH₂), 1.83 - 2.06 (m; 3 H, 3 Ad-CH), 2.10 (s; 2 H, 2-H₂).

3.1.2.2. 1-Adamantylethanol (43)

In einem 2l-Dreihalskolben wurden 9.50 g (0.25 mol) LiAlH_4 in 100 ml Ether vorgelegt. Unter Rühren tropfte man bei Raumtemp. innerhalb von 1 h eine Lösung von 40.2 g (0.21 mol) 41 in 600 ml Ether zu, wobei sich das Reaktionsgut unter leichtem Rückflußkochen erwärmte. Die Mischung wurde bei Raumtemp. 14 h gerührt. Zur Entfernung von überschüssigem Hydrid wurde die graue Suspension mit ca. 100 ml 5proz. Schwefelsäure unter Eiskühlung tropfenweise hydrolysiert, bis die Fällung von $\text{Al}(\text{OH})_3$ vollständig war. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit Ether gewaschen, die etherische Lösung nochmals mit Wasser extrahiert und über MgSO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vak. wurden 35.0 g (93%) 2-Tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]dec-1-yl-ethanol (43) als farbloser Feststoff mit Schmp. 74-76°C (Lit. 76°C)¹⁴⁶⁾ erhalten. Eine weitere Reinigung war nicht nötig.

¹H-NMR (CCl_4): δ = 1.35 (t, J = 7.5 Hz; 2 H, 2-H₂), 1.53 (m; 6 H, 4'-H₂, 6'-H₂, 10'-H₂), 1.65 (m; 6 H, 2'-H₂,

8'-H₂, 9'-H₂), 1.91 (m; 3 H, 3'-H, 5'-H, 7'-H), 2.50 (s; 1 H, -OH), 3.59 (t, J = 7.5 Hz; 2 H, 1-H₂).

3.1.2.3. 1-Adamantylacetaldehyd (40)

Zu einer Lösung aus 65.0 g (0.36 mol) 43 in 600 ml Benzol wurden unter Rühren nacheinander 760 ml Dimethylsulfoxid, 36 ml (0.37 mol) Pyridin und 9.70 ml (0.13 mol) Trifluoressigsäure zugegeben. Zuletzt kühlte man die Lösung auf 0°C und fügte 152 g (0.73 mol) N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) zu. Alle verwendeten Reagenzien wurden vor Gebrauch getrocknet und frisch destilliert. Sofort nach Zusammengabe der Edukte fiel der sich bildende N,N'-Dicyclohexylharnstoff als farbloser Feststoff aus. Die Suspension wurde weitere 40 h bei Raumtemp. gerührt, der Harnstoff abfiltriert und mit 600 ml Benzol gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden mit je 600 ml Wasser extrahiert und schließlich über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. wurde der Rückstand in 250 ml Essigester aufgenommen, dem 5 Tropfen Eisessig zugesetzt waren. Nach 15 min wurde nochmals von ausgefällttem Harnstoff abfiltriert und nach Abrotieren des Solvens das hellgelbe Rohprodukt im Hochvak. destilliert. Bei 83-85°C/10⁻³ Torr wurden 62.0 g (97%) 1-Tricyclo-[3.3.1.1^{3,7}]decyl-acetaldehyd (40) als farbloses Öl in reiner Form erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.69 (m; 12 H, 6 Ad-CH₂), 1.93 (m; 3 H, 3 Ad-CH), 2.10 (d, J = 3.5 Hz; 2 H, 2-H₂), 9.80 (t, J = 3.5 Hz; 1 H, -CHO).

3.2. Alkyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptyl-carbinole 45

3.2.1. 1-(Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)-ethanol (45a)

Zu 127 mmol BuLi in 80 ml Ether tropfte man 10.0 g (106 mmol) 12a in 10 ml Ether. Die Reaktionsmischung wurde 2 d bei Raumtemp. gerührt. Unter Eiskühlung wurden dann 4.70 g (106 mmol) Acetaldehyd in 15 ml Ether zugetropft. Nach zweistündiger Reaktionszeit erfolgte die Hydrolyse, wobei nach Abtrennung der organischen Phase die wäßrige Schicht dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert wurde. Nach Trocknen der vereinigten organischen Anteile über MgSO_4 und Abziehen des Lösungsmittels im Vak. lieferte die Destillation des Rückstandes über eine Mikrodestillations-Apparatur bei $42^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr 12.1 g (83%) 45a als farblose Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.23 (d; 3 H, CH_3), 1.38 (m; 7 H, 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2 , 7-H), 2.00 (d; 1 H, OH), 2.50 (m; 2 H, 2-H, 6-H), 4.12 (q; 1 H, 8-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 9.96 (d; C-7), 20.47, 20.54, 21.17, 21.54 (3t und 1q; C-3, C-4, C-5, C-9 in unbekannter Folge), 23.63 (s; C-1) 39.95, 41.19 (2d; C-2, C-6), 67.91 (d; C-8).

MS (70eV): m/e = 138 (M^+ , 11%), 123 (12), 105 (28), 95 (85), 91 (53), 79 (100), 67 (45).

3.2.2. 1-(Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)-isobutanol (45b)

Zu 116 mmol BuLi in 70 ml Ether tropfte man 10.0 g (106 mmol) 12a und rührte 2 d bei Raumtemp. Die Suspension wurde unter Eiskühlung mit 8.40 g (116 mmol) Isobutyraldehyd in 10 ml Ether versetzt und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Hydrolyse mit 1 N Natronlauge, Trocknen der organischen Phase über MgSO_4 und Abziehen

des Lösungsmittels im Vak. wurde das hellgelbe Rohprodukt im Hochvak. destilliert. Bei $55^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr wurden 15.0 g (85%) 45b als farbloses Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.98$ (d; 6 H, 2 CH_3), 1.28 (m; 7 H, 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2 , 7-H), 1.55 - 2.00 (m; 1 H, 9-H), 2.25, 2.37 (2m; 2 H, 2-H, 6-H), 2.60 (d; 1 H, OH), 3.39 (t; 1 H, 8-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.00$ (d; C-7), 18.11, 20.11 (2q; 2 CH_3), 20.11, 20.32, 21.05 (3t; C-3, C-4, C-5), 21.26 (s; C-1), 34.89 (d; C-9), 37.74, 43.10 (2d; C-2, C-6), 76.63 (d; C-8).

MS (70eV): $m/e = 166$ (M^+ , 10%), 148 (8), 123 (100), 105 (38), 95 (62), 91 (42), 79 (62).

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$: Ber. 166.13576 Gef. 166.136 (MS)

3.2.3. Cyclohexyl-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-ylmethanol (45c)

120 mmol BuLi und 10.0 g (106 mmol) 12a wurden in 70 ml Ether bei Raumtemp. 2 d gerührt. Unter Eiskühlung tropfte man dann 11.7 g (106 mmol) Cyclohexanaldehyd in 10 ml Ether zu. Nach dreistündiger Reaktionszeit bei Raumtemp. erfolgte die Hydrolyse. Nach Trocknen der Etherphase über MgSO_4 wurde das Lösungsmittel abrotiert und das Rohprodukt einer Feindestillation unterzogen. Bei einer Destillationstemp. von $82^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr wurden 14.2 g (65%) 45c als farbloses Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.05 - 1.98$ (breites m; 19 H, 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2 , 7-H, 11 Cyclohexan-H, -OH), 2.30, 2.45 (2m; 2 H, 2-H, 6-H), 3.51 (t; 1 H, 8-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.18$ (d; C-7), 20.11, 20.32, 20.69 (3t; C-3, C-4, C-5), 21.60 (s; C-1), 26.26 (m; 2 Cyclohexyl-C), 26.78, 28.81, 29.44 (3m; 3 Cyclohexyl-C),

37.71, 43.10 (2d; C-2, C-6), 44.95 (m; Cyclohexyl-C),
76.03 (d; C-8).

MS (70eV): $m/e = 206$ (M^+ , 10%), 188 (4), 145 (4), 123
(100), 105 (13), 95 (33), 79 (30).

$C_{14}H_{22}O$: Ber. 206.16706 Gef. 206.166 (MS).

3.2.4. (Tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]dec-1-yl)-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]-
hept-1-ylmethanol (45d)

Zur Anionenbildung wurden 163 mmol BuLi in 100 ml Ether
mit 14.0 g (149 mmol) 12a versetzt und bei Raumtemp. 2 d
gerührt. Unter Eiskühlung tropfte man 24.5 g (149 mmol)
37 in 100 ml Ether zu. Nach 5-stündiger Reaktionszeit bei
Raumtemp. erfolgte die Hydrolyse mit 1 N Natronlauge.
Man extrahierte die wäßrige Phase dreimal mit Ether und
trocknete die vereinigten organischen Anteile über $MgSO_4$.
Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. konnte das
Produkt aus Pentan kristallin erhalten werden. Es wurden
27.0 g (70%) 45d mit Schmp. 107-110°C isoliert.

¹H-NMR (CCl_4): $\delta = 1.32$ (m; 6 H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂),
1.48 (m; 1 H, 7-H), 1.66 (m; 12 H, 6 Ad-CH₂), 1.98 (m;
3 H, 3 Ad-CH), 2.20, 2.40 (2m; 2 H, 2-H, 6-H), 3.08 (d;
1 H, 8-H).

¹³C-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 5.73$ (d; C-7), 19.78 (s; C-1), 20.11,
20.22, 20.99 (3t; C-3, C-4, C-5), 28.50 (d; C-3', C-5',
C-7'), 37.41 (t; C-4', C-6', C-10'), 38.56 (t; C-2', C-8',
C-9'), 39.10 (s; C-1'), 37.86, 44.10 (2d; C-2, C-6), 80.33
(d; C-8).

MS (70eV): $m/e = 258$ (M^+ , 2%), 166 (25), 135 ($C_{10}H_{15}^+$, 100),
107 (2), 93 (3).

$C_{18}H_{26}O$: Ber. 258.19837 Gef. 258.200 (MS)

3.2.5. 2-(Tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]dec-1-yl)-1-(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)-ethanol (45e)

175 mmol BuLi in 100 ml Ether wurden mit 15.0 g (159 mmol) 12a versetzt und der Ansatz 2 d bei Raumtemp. gerührt. 28.3 g (159 mmol) 40 wurden in 50 ml Ether gelöst und unter Eiskühlung zugetropft. Nach 5-stündiger Reaktionszeit bei Raumtemp. wurde die gelbe Suspension mit 1 N Natronlauge hydrolysiert, die Etherphase zweimal mit Wasser ausgeschüttelt und die wäßrige Schicht dreimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Anteile wurden über MgSO₄ getrocknet. Nach Abrotieren des Lösungsmittels im Vak. wurde ein hellgelbes Rohprodukt erhalten, dessen Destillation über eine Einboden-Vigreux-Kolonnen bei 150-155°C/10⁻³ Torr 23.5 g (55%) 45e als hellgelbes, sehr zähes Öl erbrachte.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.31 (m; 9 H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂, 9-H₂, 7-H), 1.65 (m; 12 H, 6 Ad-CH₂), 1.93 (m; 3 H, 3 Ad-CH), 2.58 (m; 2 H; 2-H, 6-H), 3.94 (m; 1 H, 8-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 9.27 (d; C-7), 20.32, 20.38, 21.17 (3t; C-3, C-4, C-5), 24.38 (s; C-1), 28.84 (d; C-3', C-5', C-7'), 32.11 (s; C-1'), 37.16 (t; C-4', C-6', C-10'), 39.98, 41.01 (2d; C-2, C-6), 43.07 (t; C-2', C-8', C-9'), 51.22 (t; C-9), 67.36 (d; C-8).

MS (70eV): m/e = 272 (M⁺, 12%), 254 (11), 135 (100), 123 (33).

C₁₉H₂₈O: Ber. 272.21402 Gef. 272.217 (MS)

3.3. Bromierung der Carbinole 45a-e

3.3.1. 1-(7-Bromtricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)-ethanol (47a)

Zu 70 mmol BuLi in 40 ml Ether tropfte man unter Eiskühlung 4.40 g (32 mmol) 45a in 10 ml Ether. Nach einer

Reaktionszeit von 15 h wurde auf -10°C gekühlt und 8.30 g (35 mmol) festes Tosylbromid in kleinen Portionen zugesetzt. Nach beendeter Zugabe wurde die Suspension weitere 3 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Hydrolyse mit 1 N Natronlauge wurde die organische Phase über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vak. entfernt. Die Kurzwegdestillation bei $75-80^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr lieferte 4.90 g (70%) 47a als farblose Flüssigkeit erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.33 (d; 3 H, CH_3), 1.41 (m; 6 H, 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2), 2.76 (m; 2 H, 2-H, 6-H), 4.15 (m; 1 H, 8-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 19.72 (t; C-3, C-5), 20.38 (t; C-4), 21.80 (q; C-9), 25.84 (s; C-7), 26.93 (s; C-1), 46.92, 47.16 (2d; C-2, C-6), 67.00 (d; C-8).

MS (70eV): m/e = 218, 216 (M^+ , 12%), 203, 201 (5), 175, 173 (5), 137 (20), 119 (25), 91 (52), 43 (100).

$\text{C}_9\text{H}_{13}^{79}\text{BrO}$: Ber. 216.01499 Gef. 216.017 (MS)

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{BrO}$ (217.10)	Ber. C	49.79	H	6.04
	Gef. C	50.59	H	6.18

3.3.2. 1-(7-Bromtricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)-isobutanol (47b)

Zu 66.0 mmol BuLi in 50 ml Ether tropfte man unter Eiskühlung 5.00 g (30.0 mmol) 45b in 5 ml Ether und ließ die Mischung 15 h bei Raumtemp. rühren. Bei -10°C erfolgte dann die spatelweise Zugabe von Tosylbromid, worauf weitere 3 h bei Raumtemp. gerührt wurde. Nach Hydrolyse mit 1 N Natronlauge und Trocknen der organischen Anteile über MgSO_4 wurde das Lösungsmittel im Vak. entfernt. Eine Kurzwegdestillation erbrachte bei $60-70^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr 6.20 g (84%) 47b als farblose Flüssigkeit.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.99 (d; 6 H, 2 CH₃), 1.17 - 1.55 (m; 6 H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 1.72 (m; 1 H, 9-H), 2.60, 2.90 (2m; 2 H, 2-H, 6-H), 3.60 (t; 1 H, 8-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 18.02, 18.48 (2q; 2 CH₃), 19.51, 19.66, 20.26 (3t; C-3, C-4, C-5), 23.29 (s; C-7), 25.35 (s; C-1), 34.47 (d; C-9), 45.01, 50.13 (2d; C-2, C-6), 75.84 (d; C-8).

MS (20eV): m/e = 246, 244 (M⁺, 24%), 203, 201 (57), 265 (10), 264 (10), 122 (23), 93 (49), 69 (100).

C₁₁H₁₇⁷⁹BrO: Ber. 244.04629 Gef. 244.047 (MS)

3.3.3. 7-Bromtricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl-cyclohexyl-methanol (47c)

Zu 71.0 mmol BuLi in 50 ml Ether tropfte man unter Eiskühlung 7.00 g (34.0 mmol) 45c in 10 ml Ether langsam zu und rührte die Reaktionsmischung 15 h bei Raumtemp. Die nun hellgelbe Suspension wurde bei -10°C mit 8.00 g (34.0 mmol) Tosylbromid versetzt und anschließend bei Raumtemp. 3 h gerührt. Nach Hydrolyse mit 1 N Natronlauge wurde das Rohprodukt im Vak. vom Lösungsmittel befreit. Die Reinigung des hellgelben Öls erfolgte durch zweimalige Destillation, wobei zunächst durch eine Kurzwegdestillation bei 110°C/10⁻³ Torr polymeres Material abgetrennt wurde. Aus dem erhaltenen Destillat wurden dann nochmals bis 70°C/10⁻³ Torr flüchtige Bestandteile abdestilliert. Als Rückstand konnten 6.90 g (71%) 47c als zähes Öl isoliert werden, das nach 14-tägiger Lagerung bei 8°C teilweise kristallisierte.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.06 - 1.97 (breites m; 18 H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂, 11 Cyclohexyl-H, -OH), 2.62, 2.90 (2m; 2 H, 2-H, 6-H), 3.64 (t; 1 H, 8-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 19.51, 19.66 (2t; C-3, C-5), 20.32 (t; C-4), 23.53 (s; C-7), 25.56 (s; C-1), 26.14 (m; 2 Cyclohexyl-C), 26.72, 28.68, 29.11 (m; 3 Cyclohexyl-C), 44.37 (m; Cyclohexyl-C), 45.01, 50.22 (2d; C-2, C-6), 75.39 (d; C-8).

MS (70eV): m/e = 286, 284 (M^+ , 26%), 268, 264 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$, 1), 203, 201 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{11}$, 100), 187 (10), 159 (16), 121 (62), 93 (80), 53 (58).

$\text{C}_{14}\text{H}_{21}^{81}\text{BrO}$: Ber. 286.07558 Gef. 286.076 (MS)

3.3.4. (7-Bromtricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)-tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]dec-1-ylmethanol (47d)

Zu 68.0 mmol BuLi in 30 ml Ether wurden 8.00 g (30 mmol) 45d, gelöst in 40 ml Ether, unter Eiskühlung zugetropft. Nach 15-stündigem Rühren bei Raumtemp. erfolgte die Zugabe von 7.90 g (33 mmol) Tosylbromid bei -10°C . Nach weiteren 3 h bei Raumtemp. wurde mit 1 N Natronlauge unter Eiskühlung hydrolysiert und die etherische Lösung über MgSO_4 getrocknet. Nach Abrotieren des Lösungsmittels wurde das Produkt aus Pentan kristallisiert. Man erhielt 7.70 g (76%) 47d in feinkristalliner Form mit Schmp. $98-102^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.40 (m; 6 H, 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2), 1.65 (m; 12 H, 6 Ad- CH_2), 1.72 (m; 3 H, 3 Ad-CH), 2.58, 2.88 (2m; 2 H, 2-H, 6-H), 3.26 (d; 1 H, 8-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 19.54, 19.60, 20.32 (3 t; C-3, C-4, C-5), 21.96 (s; C-7), 25.02 (s; C-1), 28.44 (d; C-3', C-5', C-7'), 37.35 (t; C-4', C-6', C-10'), 38.50 (t; C-2', C-8', C-9'), 39.10 (s; C-1'), 45.16, 50.95 (2 d; C-2, C-6), 79.60 (d; C-8).

MS (70eV): m/e = 338, 336 (M^+ , 3%), 257 (8), 135 (100), 107 (8), 93 (16), 79 (15).

$\text{C}_{18}\text{H}_{25}^{79}\text{BrO}$: Ber. 336.10889 Gef. 336.102 (MS)

3.3.5. 1-(7-Bromtricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)-2-(tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]dec-1-yl)ethanol (47e)

167 mmol BuLi in 60 ml Ether wurden unter Eiskühlung mit 21.0 g (77.1 mmol) 45e in 45 ml Ether versetzt. Nach 15-stündiger Reaktionszeit bei Raumtemp. wurde die gelbe Suspension bei -10°C mit 18.1 g (77.1 mmol) Tosylbromid versetzt und der Ansatz weitere 5 h bei Raumtemp. gerührt. Dann erfolgte die Hydrolyse mit 1 N Natronlauge. Die wäßrige Phase extrahierte man zweimal mit Ether und trocknete die vereinigten organischen Anteile über MgSO₄. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. lag ein rotbraunes Öl vor. Durch Zugabe von wenig Pentan konnte das Produkt zur Kristallisation gebracht werden. Man erhielt hierbei 9.50 g (35%) 47e als feinkristallines, farbloses Pulver mit Schmp. 105-109°C.

Versuche, das Rohöl durch Destillation zu reinigen, scheiterten, da bei ca. 150°C/10⁻³ Torr eine schlagartige Zersetzung unter Schwarzfärbung des gesamten Reaktionsgutes auftrat. Unter HBr-Abspaltung (saure Reaktion mit pH-Papier) wurde das Tricycloheptan-System zerstört.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.35 (m; 8 H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂, 9-H₂), 1.63 (m; 12 H, 6 Ad-CH₂), 1.94 (m; 3 H, 3 Ad-CH), 2.65, 2.80 (2 m; 2 H, 2-H, 6-H), 4.09 (m; 1 H, 8-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 19.60 (t; C-3, C-5), 20.38 (t; C-4), 26.23 (s; C-7), 26.93 (s; C-1), 28.74 (d; C-3', C-5', C-7'), 32.29 (s; C-1'), 37.10 (t; C-4', C-6', C-10'), 43.07 (t; C-2', C-8', C-9'), 46.19, 47.92 (2 d; C-2, C-6), 51.28 (t; C-9), 67.08 (d; C-8).

MS (70eV): m/e = 352, 350 (M⁺, 2%), 271 (M⁺-Br, 5), 254 (5), 201 (13), 135 (100), 93 (14).

C₁₉H₂₇⁷⁹BrO: Ber. 350.12454 Gef. 350.125 (MS)

3.4. Substitution der Hydroxyl-Gruppe in 47a-e

3.4.1. 1-Brom-7-(1-chlorethyl)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]-heptan (48a)

2.00 g (9.20 mmol) 47a wurden in 35 ml CCl_4 vorgelegt und nach Zugabe von 2.66 g (10.1 mmol) Triphenylphosphin (PPh_3) 15 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung wurden 20 ml Pentan zugesetzt und der Niederschlag, bestehend aus Triphenylphosphinoxid und überschüssigem PPh_3 abfiltriert. Zur vollständigen Abtrennung von Triphenylphosphinoxid wurde das Filtrat im Vak. vom Lösungsmittel befreit und abermals mit 10 ml Pentan versetzt. Der in der Kälte gebildete Niederschlag wurde abfiltriert. Nach dem Abrotieren des Lösungsmittels lieferte die Destillation bei $36-39^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr 1.50 g (70%) 48a als farblose Flüssigkeit.

48a verfärbte sich bei Raumtemp. sowie in CDCl_3 unter Bildung von olefinischen Umlagerungsprodukten allmählich gelb, konnte jedoch in Pentan unter Stickstoff bei -18°C einige Zeit gelagert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.45 (m; 6 H, 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2), 1.60 (d, J = 6.6 Hz; 3 H, CH_3), 2.75 (m; 2 H, 2-H, 6-H), 4.41 (q, J = 6.6 Hz; 1 H, 8-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 19.45, 19.54, 20.17 (3 t; C-3, C-4, C-5), 23.38 (q; CH_3), 26.62 (s; C-1), 28.74 (s; C-7), 46.64, 48.52 (2 d; C-2, C-6), 57.64 (d; C-8).

MS (70eV): m/e = 238, 236, 234 (M^+ , 7%), 201, 199 (13), 200, 198 (17), 173, 171 (6), 157, 155 (15), 119 (50), 91 (100), 79 (45).

$\text{C}_9\text{H}_{12}^{79}\text{Br}^{35}\text{Cl}$: Ber. 233.9811 Gef. 233.979 (MS)

3.4.2. 1-Brom-7-(1-chlorisobutyl)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]-
heptan (48b)

2.00 g (8.00 mmol) 47a wurden mit 2.35 g (9.00 mmol) PPh_3 in 20 ml CCl_4 15 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde ausgefallenes Triphenylphosphinoxid abfiltriert. Der durch Zugabe von Pentan nochmals gebildete Niederschlag wurde ebenfalls abgetrennt und das Lösungsmittel im Vak. abrotiert. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des erhaltenen Rohöls zeigte einen großen Anteil an olefinischem Isomerisierungsprodukt, das destillativ nicht abgetrennt werden konnte. Durch Destillation bei $80^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr gelang lediglich eine Anreicherung an 48b im Destillat, wobei die Ausbeute bei etwa 25% lag. Für die anschließende Umsetzung von 48b wurde auf weitere Reinigungsversuche verzichtet.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.03$ (d; 6 H, 2 CH_3), 1.47 - 2.17 (m; 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2 , 9-H, neben Multiplett aus Verunreinigung), 2.60, 2.75 (2 m; 2 H, 2-H, 6-H), 4.05 (d; 1 H, 8-H).

3.4.3. 1-Brom-7-(cyclohexyl-chlormethyl)tricyclo-
[4.1.0.0^{2,7}]heptan (48c)

3.4.3.1. Mittels Appel-Reagens

a) mit $\text{PPh}_3/\text{CCl}_4$

1.05 g (3.70 mmol) 47c wurden mit 1.07 g (4.10 mmol) PPh_3 in 20 ml CCl_4 15 h unter Rückfluß erhitzt. Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat im Vak. vom Lösungsmittel befreit. Durch Zusatz von Pentan wurde eine weitere Ausfällung von Triphenylphosphinoxid erzielt. Nach Abtrennung des Niederschlags und Ab-

ziehen des Lösungsmittels zeigte das ^1H -NMR-Spektrum des Rückstandes fast ausschließlich polymeres Material. Ein kleines Signal bei $\delta = 4.07$ (CCl_4), zum Dublett aufgespalten, könnte dem 8-H von 48c zugeordnet werden, das demzufolge nur in geringen Spuren vorlag. Eine Verkürzung der Reaktionszeit auf 7 h erbrachte keine Verbesserung der Resultate. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte neben 47c größere Mengen an polymerem Material. Die Durchführung der Reaktion unter Basenzusatz wie Natriumbicarbonat oder Triethylamin führte zum gleichen Ergebnis.

b) mit PPh_3 /Hexachloraceton

0.52 g (1.80 mmol) 47c wurden in 2 ml Hexachloraceton mit 0.48 g (1.80 mmol) PPh_3 bei 0°C 2 h gerührt. Eine leichte Trübung der Reaktionslösung zeigte die Bildung von Triphenylphosphinoxid an, das wiederum durch Zusatz von Pentan ausgefällt wurde. Nach dem Abfiltrieren und Abrotieren des Lösungsmittels wies das ^1H -NMR-Spektrum neben geringen Mengen an 47c auf polymeres Material.

3.4.3.2. Hydroxyl-Substitution mit N,N-Diphenylchlorophenylmethyleniminiumchlorid (54)

a) Synthese von 54

11.5 g (41.9 mmol) N,N-Diphenylbenzamid wurden mit 21.3 ml (168 mmol) Oxalylchlorid in 250 ml Dichlorethan bei 60°C 15 h erhitzt. Nach Abziehen von Lösungsmittel und überschüssigem Oxalylchlorid im Vak. blieben 13.2 g (96%) 54 als hellgelber Feststoff zurück. Er wurde weitere 3 h im Hochvak. getrocknet und konnte unter Stickstoff und Lichtausschluß lange Zeit gelagert werden.

b) Umsetzung von 47c mit 54

1.20 g (4.00 mmol) 47c und 1.20 ml (8.40 mmol) Triethylamin wurden in 5 ml Methylenchlorid vorgelegt. Hierzu tropfte man unter Eiskühlung 2.08 g (6.03 mmol) 54, gelöst in 5 ml Methylenchlorid. Nach anfänglicher Bildung eines farblosen Niederschlags verfärbte sich die Mischung während zweistündiger Reaktionszeit bei Raumtemp. rotbraun. Anschließend wurde wäbrig aufgearbeitet, der organische Anteil über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel und überschüssiges Triethylamin im Vak. abgezogen. Das Rohprodukt wurde durch Extraktion mit Pentan von anfallendem Diphenylbenzamid abgetrennt. Eine weitere Reinigung wurde durch eine Kurzwegdestillation bis $100^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr erzielt, wobei olefinisches Material abdestilliert wurde. Da 48c nicht stark thermisch belastbar war, wurde das im Rückstand verbleibende Produkt ohne weitere Destillation für die folgende Umsetzung verwendet. Man erhielt 0.680 g (56%) 48c.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.02 - 1.94$ (breites m; 17 H, 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2 , 11 Cyclohexyl-H), 2.54, 2.89 (2 m; 2 H, 2-H, 6-H), 4.01 (d; 1 H, 8-H).

MS (70eV): $m/e = 306, 304, 302$ (M^+ , 17%), 268, 266 ($\text{M}^+ - \text{HCl}$, 15), 225, 223 ($\text{M}^+ - \text{Br}$, 22), 187 ($\text{M}^+ - \text{HBrCl}$, 100), 145 (33), 105 (63), 91 (65).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}^{79}\text{Br}^{35}\text{Cl}$: Ber. 302.0437 Gef. 302.041 (MS)

3.4.4. Versuche zur Substitution der Hydroxylgruppe in 47d

3.4.4.1. Hydroxyl-Chlor-Austausch

a) mit $\text{PPh}_3/\text{CCl}_4$

0.750 g (2.20 mmol) 47d und 0.640 g (2.40 mmol) PPh_3 wurden

in 10 ml CCl_4 8 h unter Rückflußkochen erhitzt. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen Triphenylphosphinoxids und Entfernen des Lösungsmittels im Vak. wies das ^1H -NMR-Spektrum nur auf die Bildung von polymerem Material hin, wobei die für das Tricycloheptan-Gerüst typischen Signale fehlten.

Auch eine Wiederholung des Versuches unter verkürzter Reaktionszeit erbrachte das gleiche Ergebnis.

b) mit 54

0.950 g (2.80 mmol) 47d wurden mit 0.80 ml (5.70 mmol) Triethylamin in 15 ml Methylenchlorid vorgelegt und 1.49 g (4.50 mmol) Iminiumsalz 54, gelöst in 15 ml Methylenchlorid, unter Eiskühlung zugetropft. Nach dreistündiger Reaktionszeit bei Raumtemp., wäßriger Aufarbeitung und Trocknen der organischen Phase über MgSO_4 wurde das Lösungsmittel und überschüssiges Triethylamin im Vak. entfernt. Das ^1H -NMR-Spektrum des rotbraunen Reaktionsrückstandes zeigte neben geringen Spuren an 47d nur Signale, die auf polymeres Material hinwiesen. Auch bei einer Verkürzung der Reaktionszeit auf 2 h lieferte das ^1H -NMR-Spektrum keinen Hinweis auf die Bildung von 48d. Lediglich ein erhöhter Anteil an 47d war im Spektrum sichtbar.

3.4.4.2. Umsetzung mit Tosylchlorid und Methylsulfonylchlorid

Man löste 1.2 g (3.5 mmol) 47d in 5 ml Pyridin und kühlte die Lösung auf 0°C ab. Dann gab man in kleinen Portionen 0.65 g (3.5 mmol) Tosylchlorid zu und ließ 5 h bei 0°C rühren. Nach Hydrolyse mit 5 ml Eiswasser wurde die organische Phase abgetrennt und das Lösungsmittel im Vak. entfernt. Im ^1H -NMR-Spektrum des Rückstandes erkannte man neben großen Anteilen an poly-

merem Material geringe Spuren an Edukt 47d. Hinweise auf ein entstandenes Tosylat waren nicht zu entnehmen.

In analoger Weise erfolgte die Umsetzung mit Methylsulfonylchlorid unter Verwendung von Triethylamin als Base. Nach wäßriger Aufarbeitung wurde nur olefinisches Material isoliert.

3.4.4.3. Umsetzung von 45d mit 2 Moläquiv. Tosylbromid

Zu 16.0 mmol BuLi in 10 ml Ether wurden unter Eiskühlung 2.00 g (7.80 mmol) 45d, suspendiert in 10 ml Ether, zuge-
tropft und die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemp.
gerührt. Bei -10°C erfolgte die portionsweise Zugabe von
4.00 g (16.0 mmol) Tosylbromid. Man ließ weitere 3 h bei
 0°C reagieren und arbeitete dann wäßrig auf. Der vorlie-
gende rotbraune Reaktionsrückstand enthielt ausschließ-
lich polymeres Material.

3.4.5. Versuch zur Substitution der Hydroxylgruppe in 47e

a) mit 54

0.700 g (2.00 mmol) 47e wurden mit 1.5 ml (4.00 mmol)
Triethylamin in 5 ml Methylenchlorid vorgelegt und
0.980 g (3.00 mmol) 54 in 5 ml Methylenchlorid unter
Eiskühlung zugetropft. Nach sofortiger Bildung eines
farblosen Niederschlags verfärbte sich die Lösung in-
nerhalb der Reaktionszeit von 2 h rot. Nach wäßriger
Aufarbeitung, Trocknen der Methylenchlorid-Phase über
 MgSO_4 und Abrotieren des Lösungsmittels im Vak. wurde
das anfallende Diphenylbenzamid abfiltriert und mit Pen-
tan extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels ver-
blieb als Rückstand ein rotes Öl, dessen ^1H -NMR-Spektrum
im wesentlichen Signale aufwies, die auf polymeres Mate-

rial schließen lassen, wobei das Adamantyl-Gerüst vorhanden war, während die für das Tricycloheptan typischen Peaks fehlten. Winzige Signale, die gegenüber dem Edukt 47e tieffeldverschoben erschienen, bei $\delta = 3.33$ und 4.46 (CCl_4) könnten dem gewünschten Produkt zugeordnet werden. Weitere Reinigungsversuche erschienen jedoch auf Grund der geringen Intensität der Signale sinnlos.

b) mit Appel-Reagens

0.80 g (2.2 mmol) 47e und 0.70 g (2.5 mmol) PPh_3 wurden in 8 ml CCl_4 8 h unter Rückflußkochen erhitzt. Ausgefallenes Triphenylphosphinoxid wurde abfiltriert und mit Pentan gewaschen. Das Filtrat wurde im Vak. bei Raumtemp. vom Lösungsmittel befreit und nach nochmaliger Zugabe von Pentan neu gebildeter Niederschlag abfiltriert. Der verbleibende ölige Rückstand wies ein ähnliches ^1H -NMR-Spektrum auf wie bei der Umsetzung mit 54: Spuren von 47e, polymeres Material, olefinische Signale und wiederum kleine Peaks bei $\delta = 3.3$ und 4.4 , wie sie für 2-H, 6-H bzw. 8-H von 48e erwartet wurden. Tatsächlich war im Massenspektrum dieses Rohöls der Molekülpeak $\text{M}^+ = 368$ mit typischem Isotopenmuster für die Brom-Chlor-Verbindung 48e und deren Zerfallspeaks in geringer Intensität zu sehen:

MS (20eV): $m/e = 372, 370, 368 (\text{M}^+, 0.04\%), 334, 332 (\text{M}^+ - \text{HCl}, 0.1), 291, 289 (\text{M}^+ - \text{Br}, 0.08).$

In einem nochmaligen Versuch wurde der zeitliche Verlauf der Reaktion durch stündliche Aufnahme eines ^1H -NMR-Spektrums verfolgt. Dabei wurde sichtbar, daß mit Abnahme der Edukt-Signale die Peaks bei $\delta = 3.3$ und $\delta = 4.4$ zwar etwas größer wurden, dabei jedoch in erhöhtem Maße auch Signale im olefinischen Bereich auftraten unter gleichzeitigem Verschwinden der Brückensignale bei $\delta = 1.23 - 1.5$. Eine Verkürzung der Reaktionszeit konnte demzufolge die Produktausbeute nicht erhöhen.

Die Variation des Ansatzes durch Zugabe von Basen wie

NaHCO_3 oder Triethylamin, sowie die Umsetzung mit Hexachloraceton bei 0°C verbesserte das Ergebnis nicht.

c) mit NBS und Dimethylsulfid

0.280 g (1.60 mmol) NBS in 8 ml Methylenchlorid wurden bei 0°C mit 0.12 ml (1.70 mmol) Dimethylsulfid versetzt. Die hellgelbe Suspension wurde auf -20°C abgekühlt und tropfenweise mit 0.500 g (1.40 mmol) 47e in 2 ml Methylenchlorid versetzt. Man ließ die Suspension bei 0°C solange rühren, bis eine klare leicht gelb gefärbte Lösung vorlag (2 h). Nach mehrmaligem Ausschütteln mit kalter gesättigter NaCl-Lösung wurden die flüchtigen Bestandteile im Vak. bei Raumtemp. entfernt. Das ^1H -NMR-Spektrum des verbleibenden gelben Öls wies lediglich auf polymeres Material hin.

d) Umsetzung mit Tosylchlorid und Methylsulfonylchlorid

In der zu 3.4.4.2. analogen Umsetzung von 47e mit Tosylchlorid in Pyridin bzw. Methylsulfonylchlorid mit Triethylamin konnte aus den ^1H -NMR-Spektren der anfallenden Reaktionsrückstände keinerlei Hinweis auf eventuell gebildete Tosylate bzw. Mesylate gefunden werden. Auch bei der Umsetzung von 45e mit 2 Moläquiv. BuLi und 2 Moläquiv. Tosylbromid (analog zu 3.4.4.3.) wurde nur polymeres Material erhalten.

3.5. Umsetzung von 48a-c mit MeLi

3.5.1. 8-Methyltetracyclo[5.1.0.0^{1,6}.0^{2,7}]octan (56a)

Zu 9.30 mmol LiBr-haltigem Methyllithium (MeLi) in 15 ml Ether wurden bei -35°C 2.00 g (8.50 mmol) 48a in 6 ml Ether unter Rühren zugetropft. Nach einstündiger Reaktionszeit bei Raumtemp. erfolgte unter Eiskühlung die Hydrolyse mit 1 N Natronlauge. Unter Stickstoff wurde die wäßrige Phase abgetrennt und die etherische Lösung über MgSO₄ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vak. unterzog man das hellgelbe Rohprodukt einer Kurzwegdestillation, bei der bei 30-35°C/10⁻³ Torr 0.670 g (66%) 56a als farblose Flüssigkeit in einer Aceton/Tockeneis gekühlten Vorlage erhalten wurden. 56a konnte in entgastem Pentan bei -18°C oder unverdünnt bei -78°C kurze Zeit gelagert werden.

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.87 (d, J = 6.2 Hz; 3 H, CH₃), 1.06 - 1.65 (m; 6 H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 2.10 (q, J = 6.2 Hz; 1 H, 8-H), 2.52 (m; 1 H, 6-H(anti)), 3.56 (m; 1 H, 2-H(syn)).

¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 8.06 (q; C-9), 15.05 (s; C-1, C-7), 19.63 (t; C-4), 20.57 (t; C-3, C-5), 76.23 (d; C-8), 81.90 (d; C-2(syn)), 84.66 (d; C-6(anti)).

MS (70eV): m/e = 120 (M⁺, 25%), 119 (20), 105 (77), 91 (85), 84 (100), 79 (53).

C₉H₁₂ : Ber. 120.09390 Gef. 120.093 (MS)

3.5.2. 8-Isopropyltetracyclo[5.1.0.0^{1,6}.0^{2,7}]octan (56b)

Zu einer Lösung aus 5.00 mmol MeLi in 6 ml Ether wurden 1.30 g (4.90 mmol) 48b, verdünnt in 5 ml Ether, bei -35°C zugetropft. Nach zweistündiger Reaktionszeit bei Raum-

temp. erfolgte die Hydrolyse mit 1 N Natronlauge. Die wäßrige Phase wurde im Stickstoffstrom abpipettiert und die Etherphase über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. wurde das hellgelbe Rohprodukt bei $30^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr destilliert. In der Aceton/Trockeneis gekühlten Vorlage wurden 0.440 g (60%) 56b als farblose Flüssigkeit erhalten. 56b konnte bei -18°C in entgastem Pentan kurze Zeit gelagert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.92$ (d, $J = 6$ Hz; 6 H, 2 CH_3), 0.90 - 1.73 (m; 7 H, 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2 , 9-H), 1.90 (d, $J = 6$ Hz; 1 H, 8-H), 2.49 (m; 1 H, 6-H(anti)), 3.48 (m; 1 H, 2-H(syn)).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 14.21$ (s; C-1, C-7), 19.66, 20.54, 20.63 (3t; C-3, C-4, C-5), 22.14 (d; C-9), 23.41 (q; 2 CH_3), 81.78 (d; C-2(syn)), 85.05 (d; C-6(anti)), 91.96 (d; C-8).

MS (70eV): $m/e = 148$ (M^+ , 44%), 133 (71), 119 (46), 105 (93), 91 (100), 79 (71), 69 (56).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}$: Ber. 148.12520 Gef. 148.124 (MS)

3.5.3. 8-Cyclohexyltetracyclo[5.1.0.0^{1,6}.0^{2,7}]octan (56c)

Zu 4.40 mmol MeLi in 5 ml Ether wurden bei -35°C 1.30 g (4.00 mmol) 48c in 3 ml Ether zugetropft. Nach zweistündiger Reaktionszeit bei Raumtemp. erfolgte die Hydrolyse mit 1 N Natronlauge. Die wäßrige Phase wurde im Stickstoffstrom abpipettiert und die etherische Lösung über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. lieferte die Kurzwegdestillation bei $75\text{-}80^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr 0.460 g (61%) 56c als farbloses Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.95 - 2.00$ (m; 17 H, 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2 , 11 Cyclohexyl-H), 1.98 (d, $J = 8$ Hz; 1 H, 8-H), 2.50 (m;

1 H, 6-H(anti)), 3.50 (m; 1 H, 2-H(syn)).

¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 13.75 (s; C-1, C-7), 19.69 (t; C-4), 20.60, 20.69 (2t; C-3, C-5), 26.38, 26.62, 31.80, 34.32 (4m; 6 Cyclohexyl-C), 81.84 (d; C-2(syn)), 85.17 (d; C-6(anti)), 90.56 (d; C-8).

MS (70eV): m/e = 188 (M⁺, 6%), 122 (30), 108 (33), 105 (35), 92 (44), 84 (100), 67 (80).

C₁₄H₂₀ : Ber. 188.15650 Gef. 188.157 (MS)

4. 8-Aryltetracyclo[5.1.0.0^{1,6}.0^{2,7}]octane

4.1. Aryltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-ylmethanole 45f-g

4.1.1 Phenyl-(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)-methanol (45f)

Zu 117 mmol BuLi in 75 ml Ether tropfte man 10.0 g (106 mmol) 12a und ließ die Lösung 48 h bei Raumtemp. rühren. Unter Eiskühlung erfolgte dann die Zugabe von 10.8 ml (106 mmol) frisch destilliertem Benzaldehyd in 10 ml Ether. Nach vierstündiger Reaktionszeit wurde der Ansatz mit 1 N Natronlauge hydrolysiert, die etherische Lösung über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vak. entfernt. Das verbleibende gelbgefärbte Rohprodukt wurde als Feststoff erhalten und konnte aus Pentan umkristallisiert werden. Man isolierte 13.6 g. (64%) 45f als farblose Kristallinmasse vom Schmp. 64-66°C.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.27 (breites s; 7 H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂, 7-H), 2.18, 2.35 (2m; 2 H, 2-H, 6-H), 2.57 (d; 1 H, OH), 4.73 (d; 1 H, 8-H), 7.10 (s; 5 H, Aromaten-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 9.30$ (d; C-7), 20.26, 20.45, 21.02 (3t; C-3, C-4, C-5), 23.56 (s; C-1), 41.13, 41.46 (2d; C-2, C-6), 74.39 (d; C-8), 120.30 (2C) (d; Aromaten-C), 127.27 (d; Aromaten-C), 128.09 (2C) (d; Aromaten-C), 142.69 (s; Aromaten-C).

MS (70eV): $m/e = 200$ (M^+ , 34%), 182 (37), 167 (31), 141 (23), 115 (24), 105 (100), 91 (45).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}$: Ber. 200.12011 Gef. 200.121 (MS)

4.1.2. p-Methoxyphenyl-(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)- -methanol (45g)

In Analogie zu 4.1.1. wurde durch Umsetzung von 102 mmol BuLi, 8.00 g (85.0 mmol) 12a und 11.6 g (85.0 mmol) Anisaldehyd das hellgelbe Rohprodukt erhalten. Durch destillative Reinigung konnten bei $140^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr 12.3 g (63%) 45g als farbloses Öl erhalten werden.

^1H -NMR (CCl_4): $\delta = 1.25$ (breites s; 7 H, 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2 , 7-H), 2.15, 2.32 (2m; 2 H, 2-H, 6-H), 2.85 (d; 1 H, OH), 3.67 (s; 3 H, OCH_3), 4.65 (d; 1 H, 8-H), 6.53 - 7.11 (AA'BB'-System; 4 H, Aromaten-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 9.06$ (d; C-7), 20.29, 20.47, 21.02 (3t; C-3, C-4, C-5), 23.60 (s; C-1), 41.19 (d; C-2, C-6), 55.13 (q; OCH_3), 73.87 (d; C-8), 113.49 (2C) (d; Aromaten-C), 127.09 (2C) (d; Aromaten-C), 135.21, 158.77 (2s; Aromaten-C).

4.2. Bromierung von 45f-g

4.2.1. 7-Bromtricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl-phenylmethanol (47f)

Zu 138 mmol BuLi in 90 ml Ether tropfte man unter Eisküh-

lung 12.5 g (62.6 mmol) 45f in 15 ml Ether. Nach 18-stündiger Reaktionszeit bei Raumtemp. erfolgte bei -10°C die spatelweise Zugabe von 17.7 g (75.0 mmol) Tosylbromid. Die hellgelbe Suspension wurde 5 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Hydrolyse mit 1 N Natronlauge, Trocknen der Etherphase über MgSO_4 und Entfernen des Lösungsmittels im Vak. konnten durch Destillation bei $140-145^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr 13.6 g (77%) 47f als zähes, hellgelbes Öl isoliert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.27$ (m; 6 H, 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2), 2.45, 2.78 (2m; 2 H, 2-H, 6-H), 4.00 (d; 1 H, OH), 4.72 (d; 1 H, 8-H), 7.10 (m; 5 H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 19.60$, 20.26, 20.44 (3t; C-3, C-4, C-5), 25.90 (s; C-7), 26.47 (s; C-1), 46.22, 48.64 (2d; C-2, C-6), 73.06 (d; C-8), 126.70 (2C) (d; Aromaten-C), 127.76 (d; Aromaten-C), 128.39 (2C) (d; Aromaten-C), 142.30 (s; Aromaten-C).

MS (70eV): $m/e = 280$, 278 (M^+ , 3%), 199 (44), 181 (26), 165 (16), 141 (20), 105 (100), 91 (56).

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}^{79}\text{BrO}$: Ber. 278.03064 Gef. 278.029 (MS)

4.2.2. 7-Bromtricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl-p-methoxyphenylmethanol (47g)

In Analogie zu 4.2.1. wurden 114 mmol BuLi, 11.9 g (51.6 mmol) 45g und 13.3 g (56.8 mmol) Tosylbromid zur Umsetzung gebracht. Nach wäßriger Aufarbeitung wurden durch destillative Reinigung bei $160^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr 5.5 g (35%) 47g als hellgelbes Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.35$ (m; 6 H, 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2), 2.46, 2.75 (2m; 2 H, 2-H, 6-H), 3.05 (d; 1 H, OH), 3.65 (s; 3 H, OCH_3), 4.73 (d; 1 H, 8-H), 6.58 - 7.20 (AA'BB'-System; 4 H, Aromaten-H).

4.3. Hydroxyl-Halogen-Austausch in 47f-g

4.3.1. mit $\text{PPh}_3/\text{CCl}_4$

0.700 g (2.50 mmol) 47f wurden unter Zusatz von 0.790 g (3.00 mmol) PPh_3 in 5 ml CCl_4 7 h unter Rückflußkochen erhitzt. Nach Abfiltrieren von gebildetem Triphenylphosphinoxid zeigte das ^1H -NMR-Spektrum neben geringen Mengen an Edukt 47f eine Vielzahl von Signalen im olefinischen Bereich, darunter ein deutlich sichtbares Singulett bei $\delta = 6.4$. Eine Aufarbeitung des Rohöls erschien nicht sinnvoll.

Ein ähnliches Resultat erbrachte die Umsetzung von 47g; neben olefinischen Signalen deutlich sichtbar war ein Singulett bei $\delta = 6.3$.

4.3.2. mit Dimethylsulfid/NCS

0.280 g (2.80 mmol) NCS wurden in 16 ml Methylenchlorid gelöst und bei 0°C mit 0.22 ml (3.00 mmol) Dimethylsulfid versetzt. Nach Bildung des farblosen Salzes wurden bei -20°C 0.700 g (2.50 mmol) 47f in 1 ml Methylenchlorid zugetropft. Man ließ auf Raumtemp. kommen und rührte die Suspension bis das Verschwinden des Niederschlags das Ende der Reaktion anzeigte (2 h). Die nun klare Lösung wurde mit gesättigter NaCl -Lösung mehrmals ausgeschüttelt und die organische Phase über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. zeigte das ^1H -NMR-Spektrum wiederum eine Palette von Linien, die sich über den Bereich von $\delta = 7 - 1$ erstreckten. Das Singulett bei $\delta = 6.4$ war jedoch vorhanden. Das gleiche Ergebnis wurde bei der Reaktion mit 47g erhalten.

4.3.3. mit PPh_3 /1,2-Dibromtetrachlorethan

5.00 g (17.9 mmol) 47f, 9.40 g (35.8 mmol) PPh_3 und 25 ml (17.9 mmol) Triethylamin wurden in 65 ml 1,2-Dichlorethan vorgelegt. Die Lösung wurde auf -30°C gekühlt und mit 11.6 g (35.8 mmol) 1,2-Dibromtetrachlorethan versetzt. Die sofort nach Zugabe des Halogenierungsmittels gebildete gelblich-milchige Suspension wurde 2 h bei -20°C gerührt. Bei 0°C wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert und das Lösungsmittel sowie überschüssiges Triethylamin im Vak. entfernt. Der verbleibende, feste beige-braune Rückstand wurde mehrmals mit Ether digeriert. Aus den vereinigten Etherextrakten wurde das Lösungsmittel abgezogen und ein hellgelbes öliges Rohprodukt erhalten, dessen ^1H -NMR-Spektrum im olefinischen Bereich praktisch nur das Singulett bei $\delta = 6.40$ aufwies.

Durch Kurzwegdestillation konnten bei $140^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr 1.75 g (30%) 6,6-Dibrom-7-benzylidenbicyclo[3.1.1]heptan (59a) als farbloser feinkristalliner Feststoff mit Schmp. $79-82^\circ\text{C}$ erhalten werden.

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.38 - 2.50$ (m; 6 H, 2- H_2 , 3- H_2 , 4- H_2), 3.44, 3.73 (2m; 2 H, 1-H, 5-H), 6.40 (s; 1 H, 6-H), 7.20 (s; 5 H, Aromaten-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 14.48$ (t; C-3), 32.08, 32.92 (2t; C-2, C-4), 62.06, 63.36 (2d; C-1, C-5), 68.73 (s; C-6), 122.94 (d; C-8), 126.82, 127.15, 128.55 (3d; Aromaten-C), 136.51 (s; Aromaten-C), 139.87 (s; C-7).

MS (70eV): $m/e = 344, 342, 340$ (M^+ , 1%), 162, 160 ($\text{M}^+ - \text{HBr}$, 9), 180 (100), 165 (60), 141 (22), 105 (25), 91 (50).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}^{81}\text{Br} = (\text{M}^+ - \text{HBr})$: Ber. 262.103 Gef. 262.190 (MS)

4.5. Umsetzung von 59a mit MeLi

6.00 mmol MeLi wurden in 5 ml Ether vorgelegt. Die Zugabe von 1.72 g (5.00 mmol) 59a gelöst in 8 ml Ether, erfolgte

bei -30°C . Man ließ die Lösung auf 0°C kommen. Nach zweistündiger Reaktionszeit wurde unter Eiskühlung mit 1 N Natronlauge hydrolysiert und die wäßrige Phase abpipettiert. Nach Trocknen der hellgelben etherischen Lösung über MgSO_4 wurde das Lösungsmittel im Vak. entfernt und das gelbe, zähe Rohöl einer Kurzwegdestillation unterzogen. Dabei konnten bei $100^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr 0.320 g (35%) farbloses, ölig anfallendes 8-Phenyltetracyclo[5.1.0.0^{1,6}.0^{2,7}]octan (56d) isoliert werden. Zur Lagerung bei -18°C wurde entgastetes Pentan aufkonzentriert.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.06 - 1.67$ (m; 6 H, 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2), 2.72 (m; 1 H, 6-H(anti)), 3.41 (m; 1 H, 2-H(syn)), 3.41 (s; 1 H, 8-H), 6.97 (s; 5 H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 14.96$ (s; C-1, C-7), 19.32 (t; C-4), 20.44, 20.54 (2t; C-3, C-5) 82.46 (d; C-2(syn)), 86.11 (d; C-6(anti)), 87.26 (d; C-8), 127.39, 128.45, 130.79 (3d; Aromaten-C), 134.42 (s; Aromaten-C).

MS (70eV): $m/e = 182$ (M^+ , 100%), 167 (76), 141 (51), 128 (24), 115 (25), 91 (56).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}$: Ber. 182.10955 Gef. 182.111 (MS)

5. 7-Aryltetracyclo[4.1.0.0^{1,5}.0^{2,6}]heptane

5.1. Aryltricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-1-ylmethanole 71a-c

5.1.1. p-Methoxyphenyl(tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-1-yl)-methanol (71a)

Zu 153 mmol BuLi in 100 ml Ether tropfte man 12.3 g (153 mmol) 36a und ließ den Ansatz bei Raumtemp. über Nacht rühren. Anschließend gab man unter Eiskühlung

20.8 g (153 mmol) p-Methoxybenzaldehyd zu. Nachdem man das Reaktionsgut weitere 3 h bei Raumtemp. gerührt hatte, erfolgte die Hydrolyse mit ca. 100 ml 1 N Natronlauge. Die wäßrige Phase wurde dreimal mit Ether extrahiert und die vereinigten organischen Anteile über MgSO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels erfolgte die Feindestillation des Rohprodukts. Hierbei konnten bei $130^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr 20.2 g (61%) 71a als farblose, zähe Flüssigkeit erhalten werden. Im Rückstand verblieben 9.20 g (17%) 1,6-Di(p-methoxyphenylhydroxymethyl)-tricyclo-[3.1.0.0^{2,6}]hexan (72a).

71a:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.29 (breites s; 4 H, 3- H_2 , 4- H_2), 1.72 (s; 1 H, 6-H), 1.93 - 2.17 (m; 2 H, 2-H, 5-H), 2.50 (s; 1 H, OH), 3.70 (s; 3 H, OCH_3), 5.05 (s; 1 H, 7-H), 6.64 - 7.20 (AA'BB'-System, 4 H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 6.60 (d; C-6), 21.96 (s; C-1), 25.96, 26.23 (sept; C-3, C-4), 36.35, 36.56 (2d; C-2, C-5), 55.16 (q; OCH_3), 70.85 (d; C-7), 113.52 (2C), 127.30 (2C) (2d; Aromaten-C), 127.32, 158.74 (2s; Aromaten-C).

MS (70eV): m/e = 216 (M^+ , 16%), 198 (17), 187 (14), 137 (100), 121 (56), 109 (37), 94 (16).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$: Ber. 216.11503 Gef. 216.113 (MS)

72a:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.37 (s; 4 H, 3- H_2 , 4- H_2), 2.15 (s; 2 H, 2-H, 5-H), 2.26 (d; 2 H, 2 OH), 3.70 (s; 6 H, 2 OCH_3), 5.17 (d; 2 H, 7-H, 7'-H), 6.64 - 7.20 (AA'BB'-System, 8 H, Aromaten-H).

5.1.2. α -Naphthyl(tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-1-yl)-methanol (71b)

Zu 120 mmol BuLi in 70 ml Ether tropfte man unter Eiskühlung 9.00 g (112 mmol) 36a und ließ den Ansatz über Nacht bei Raumtemp. rühren. Die nun vorliegende Anionen-

suspension versetzte man unter Eiskühlung mit 17.5 g (112 mmol) frisch destilliertem α -Naphthylaldehyd in 10 ml Ether. Nach einer Reaktionszeit von 5 h bei Raumtemp. erfolgte die Hydrolyse der hellgelben Suspension mit 1 N Natronlauge. Hierbei schied sich zwischen der wäßrigen Phase und der Etherschicht ein farbloser Niederschlag ab, der nur äußerst schwer mit Ether in Lösung zu bringen war. Dieser Niederschlag wurde abfiltriert und im Hochvak. getrocknet. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte, daß es sich hierbei um den schwerlöslichen Dialkohol 1,6-Di(α -naphthylhydroxymethyl)-tricyclo-[3.1.0.0^{2,6}]hexan (72b) handelte.

Die verbleibende Etherphase wurde über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. zeigte das ^1H -NMR-Spektrum des hellgelben Kristallbreis, daß 71b noch mit dem Dialkohol 72b verunreinigt war. Das Rohprodukt wurde deshalb einer Kurzwegdestillation unterzogen. So konnten bei einer Badtemp. von $145\text{--}150^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr 14.3 g (54%) 71b als farbloser, feinkristalliner Feststoff mit Schmp. $52\text{--}56^\circ\text{C}$ isoliert werden. Aus dem nach der Hydrolyse vorliegenden Feststoff und dem bei der Destillation anfallenden Rückstand wurden 7.40 g (21%) 72b mit Schmp. $205\text{--}210^\circ\text{C}$ erhalten. In den für die ^{13}C -NMR-Spektroskopie üblicher Weise verwendeten Lösungsmitteln war 72b nur schlecht löslich; deshalb wurde auf das ^{13}C -NMR-Spektrum von 72b verzichtet.

71b:

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.32$ (m; 4 H, 3- H_2 , 4- H_2), 1.80 (breites s; 1 H, 6-H), 2.04 (m; 2 H, 2-H, 5-H), 2.20 (d; 1 H, OH), 5.88 (d; 1 H, 7-H), 7.19 - 8.11 (m; 7 H, Aromaten-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 7.45$ (d; C-6), 21.66 (s; C-1), 25.90, 26.17 (2t; C-3, C-4), 36.80, 36.89 (2d; C-2, C-5), 68.36 (d; C-7), 123.37, 123.85, 125.18, 125.30, 125.61, 127.49, 128.49 (7d; Aromaten-C), 130.61, 133.30,

138.87 (3s; Aromaten-C).

MS (70eV): m/e = 236 (M^+ , 2.5%), 218 (3), 214 (10), 198 (16), 157 (38), 141 (100), 129 (70), 115 (25).

$C_{17}H_{16}O$: Ber. 236.12011 Gef. 236.118 (MS)

72b:

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.63 (s; 4 H, 3- H_2 , 4- H_2), 2.06 (s; 2 H, 2-H, 5-H), 4.52 (d; 2 H, 2 OH), 6.05 (d; 2 H, 7-H, 7'-H), 7.25 - 8.12 (m; 14 H, Aromaten-H).

MS (20eV): m/e = 392 (M^+ , 0.7%), 374 (10), 356 (3), 236 (44), 218 (50), 155 (100), 128 (88), 59 (69).

$C_{28}H_{24}O_2$: Ber. 392.17764 Gef. 392.179 (MS)

5.1.3. Diphenyl(tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-1-yl)-methanol (71c)

Zu 0.150 mmol BuLi in 85 ml Ether tropfte man unter Eiskühlung 10.0 g (0.130 mmol) 36a. Der Ansatz wurde über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Zur entstandenen Anionen-Suspension tropfte man unter Eiskühlung 22.8 g (0.13 mmol) Benzophenon in 50 ml Ether. Nach weiteren 5 h bei Raumtemp. erfolgte die Hydrolyse der hellgelben Suspension mit 1 N Natronlauge. Nach dreimaligem Ausschütteln der wäßrigen Phase mit Ether wurden die vereinigten organischen Anteile über $MgSO_4$ getrocknet. Das farblose Rohprodukt enthielt, wie das 1H -NMR-Spektrum zeigte, neben 71c auch den Dialkohol 72c und mußte destillativ getrennt werden. Bei 155°C/10⁻⁴ Torr konnten 19.8 g (58%) reines 71c überdestilliert werden. Es wurde als feinkristalliner farbloser Feststoff mit Schmp. 92-94°C erhalten.

Der Rückstand erstarrte gegen Ende der Destillation und enthielt 10.4 g (18%) 1,6-Di(diphenylhydroxymethyl)-tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan (72c) als farblosen Feststoff mit Schmp. 154-157°C.

71c:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.29 - 1.70 (m; 4 H, 3- H_2 , 4- H_2), 1.90 (breites s; 1 H, 6-H), 2.00 (m; 2 H, 2-H, 5-H), 2.20 (s; 1 H, OH), 7.08 - 7.39 (m; 10 H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 6.33 (d; C-6), 26.22 (m; C-3, C-4, C-1), 37.53 (d; C-2, C-5), 78.09 (s; C-7), 126.85, 126.97, 127.73 (3d; Aromaten-C), 146.42 (s; Aromaten-C).

MS (70eV): m/e = 262 (M^+ , 10%), 244 (3), 183 (55), 165 (13), 105 (100), 77 (40).

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}$ (262.35)	Ber.	C	86.99	H	6.92
	Gef.	C	87.14	H	6.67

72c:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.76 (s; 4 H, 3- H_2 , 4- H_2), 2.15 (s; 2 H, 2-H, 5-H), 3.86 (s; 2 H, 2 OH), 6.90 - 7.25 (m; 20 H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 26.02 (sept; C-3, C-4), 32.53 (s; C-1, C-6), 39.44 (d; C-2, C-5), 78.15 (s; C-7, C-7'), 126.06, 126.52, 127.64 (3d; Aromaten-C), 146.51 (s; Aromaten-C).

MS (20eV): m/e = 444 (M^+ , 1%), 426 (5), 321 (9), 262 (30), 244 (75), 183 (33), 167 (50), 105 (100).

5.2. Bromierung von 71a-c

5.2.1. 6-Brom-1-(p-methoxyphenylhydroxymethyl)tricyclo-[3.1.0.0^{2,6}]hexan (74a)

Zu 37.0 mmol BuLi in 20 ml Ether tropfte man unter Eiskühlung 4.00 g (18.0 mmol) 71a in 5 ml Ether und ließ das Reaktionsgut bei Raumtemp. über Nacht rühren. Die nun vorliegende farblose Suspension wurde bei -10°C portionsweise mit 4.20 g (18.0 mmol) Tosylbromid versetzt und der Ansatz weitere 2 h bei Raumtemp. gerührt. Danach

erfolgte die Hydrolyse mit 1 N Natronlauge. Die wäßrige Phase wurde mit Ether extrahiert und die vereinigten etherischen Lösungen über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. erfolgte die Destillation bei 10^{-4} Torr, wobei zunächst bei $85^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr die flüchtigen Bestandteile abgetrennt wurden. Eine weitere Destillation, bei der das Produkt bei $140\text{--}150^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr überdestillierte, war nicht erfolgreich, da durch die hohe thermische Belastung das Destillat dann durch Zersetzungsprodukte stärker verunreinigt war als das Rohprodukt. Es wurden deshalb in weiteren Ansätzen lediglich die flüchtigen Bestandteile bei $85^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr destillativ entfernt. Dabei verblieben 4.80 g (91%) 74a als hellgelbes Öl im Rückstand.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.27 - 1.64$ (m; 4 H, 3- H_2 , 4- H_2), 2.12 (s; 1 H, OH), 2.21 - 2.50 (m; 2 H, 2-H, 5-H), 3.73 (s; 3 H, OCH_3), 5.21 (s; 1 H, 7-H), 6.72 - 7.27 (m; 4 H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 24.41$ (s; C-6), 25.99, 26.14 (sept; C-3, C-4), 26.41 (s; C-1), 42.74, 43.40 (2d; C-2, C-5), 55.25 (q; OCH_3), 70.15 (d; C-7), 113.52 (2C), 127.67 (2C) (2d; Aromaten-C), 134.51, 159.20 (2s; Aromaten-C).

MS (70eV): $m/e = 296, 294$ (M^+ , 12%), 278 (2), 276 (6), 215 (25), 197 (17), 137 (100), 135 (86), 109 (55).

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}^{81}\text{BrO}_2$: Ber. 296.023 Gef. 296.016 (MS)

5.2.2. 6-Brom-1-(α -naphthylhydroxymethyl)tricyclo-
 $[3.1.0.0^{2,6}]$ hexan (74b)

113 mmol BuLi in 50 ml Ether wurden vorgelegt und unter Eiskühlung 12.2 g (51.0 mmol) 71b in 5 ml Ether zugegeben. Der Ansatz wurde über Nacht gerührt. Die nun rotgefärbte Anionensuspension wurde bei -10°C mit 13.2 g (56.0 mmol) Tosylbromid versetzt, wobei die rote Färbung

sofort nach der Zugabe verschwand. Nach weiteren 4 h bei Raumtemp. wurde mit 1 N Natronlauge hydrolysiert und die wäßrige Phase mehrmals mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Anteile wurden über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. zeigte das ^1H -NMR-Spektrum des hellgelben Rohöls, daß bis auf verhältnismäßig wenig polymeres Material keine Verunreinigungen enthalten waren. Kristallisationsversuche aus Pentan, Pentan/Ether, Hexan, Cyclohexan, Benzol und Chloroform schlugen fehl.

Bei dem Versuch der destillativen Reinigung konnte das Produkt bei $145^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr überdestilliert werden, war jedoch dann durch Zersetzungsprodukte stärker verunreinigt als das vorliegende Rohöl. In einem weiteren Versuch zersetzte sich das gesamte Destillationsgut schlagartig bei ca. $130^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr unter HBr -Abspaltung. Für weitere Umsetzungen wurde deshalb auf die Reinigung des Rohprodukts verzichtet, das ca. 13.5 g (84%) 74b enthielt.

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.45$ (m; 4 H, 3- H_2 , 4- H_2), 2.36 (m; 2 H, 2-H, 5-H), 2.48 (d; 1 H, OH), 5.94 (d; 1 H, 7-H), 7.24 - 8.20 (m; 7 H, Aromaten-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 25.08$ (s; C-6), 25.68, 25.87 (2t; C-3, C-4), 26.05 (s; C-1), 43.13, 43.92 (2d; C-2, C-5), 68.12 (d; C-7), 123.91, 124.12, 125.12, 125.46, 125.82, 128.36, 128.52 (7d; Aromaten-C), 130.49, 133.69, 137.69 (3s; Aromaten-C).

MS (20eV): $m/e = 316$, 314 (M^+ , 13%), 299, 297 ($\text{M}^+ - \text{OH}$, 5), 298, 297 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$, 7), 236 (40), 217 (38), 157 (100), 129 (95).

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}^{79}\text{BrO}$: Ber. 314.031 Gef. 314.04 (MS)

5.2.3. Metallierung von 71c mit BuLi/Ether und Umsetzung mit Tosylbromid

Zu 70.0 mmol BuLi in 30 ml Ether tropfte man unter Eiskühlung 8.08 g (31.0 mmol) 71c, gelöst in 30 ml Ether. Nachdem der Ansatz bei Raumtemp. 48 h gerührt wurde, versetzte man die hellrote Anionensuspension bei -10°C mit 8.70 g (37.0 mmol) Tosylbromid, wobei sich die Suspension sofort entfärbte. Nach weiteren 5 h bei Raumtemp. erfolgte die Hydrolyse mit 1 N Natronlauge. Die wäßrige Phase wurde zweimal mit Ether extrahiert; die vereinigten organischen Anteile wurden über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. zeigte das ^1H -NMR-Spektrum, daß ca. 50% nicht umgesetztes 71c im hellgelben Rohmaterial enthalten waren. Durch fraktionierte Kristallisation aus Pentan konnte das Edukt 71c in reiner Form zurückgewonnen werden. Das nun vorliegende hellgelbe Öl wurde einer Destillation unterworfen, bei der bis $160^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr flüchtige Bestandteile abgetrennt wurden. Der verbleibende Rückstand enthielt neben wenig polymerem Material das Produkt. Durch Kristallisation aus Pentan konnten auf diese Weise 3.00 g (21%) 6-Brom-1-(o-Bromphenylphenylhydroxymethyl)tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan (74d) als farbloses Pulver mit Schmp. $112-115^{\circ}\text{C}$ erhalten werden.

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.65$ (s; 4 H, 3- H_2 , 4- H_2), 2.06, 2.50 (2d, J = 5.5 Hz; 2 H, 2-H, 5-H), 3.48 (s; 1 H, OH), 7.17 (s; 5 H, Aromaten-H), 6.99 - 7.58 (m; 4 H, Aromaten-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 25.05$ (s; C-6), 25.99, 26.11 (sept; C-3, C-4), 29.08 (s; C-1), 43.74, 44.40 (2d; C-2, C-5), 80.48 (s; C-7), 122.85 (s; C-2'), 126.79 (d; C-2'', C-6''), 126.97 (d; C-4''), 127.27 (d; C-6'), 127.76 (d; C-3'', C-5''), 129.27 (d; C-5'), 129.94 (d; C-4'), 134.85 (d; C-3'), 143.69 (s; C-1''), 143.87 (s; C-1').

MS (20eV): m/e = 422, 420, 418 (M^+ , 1%), 341, 339 ($\text{M}^+ - \text{Br}$, 1), 262 (20), 244 (11), 183 (42), 167 (15), 105 (100).

5.2.4. Metallierung von 71c mit BuLi/Hexan und Umsetzung mit Tosylbromid

Zu 10.0 ml (16.0 mmol) 1.6 N BuLi in Hexan gab man unter Eiskühlung 2.00 g (7.60 mmol) 71c, suspendiert in Hexan. Nach 15-stündiger Reaktionszeit bei Raumtemp. versetzte man die nun tiefrot gefärbte Suspension bei -10°C mit 0.150 g (9.10 mmol) Tosylbromid und ließ den Ansatz 5 h bei Raumtemp. rühren, wobei nach 15 min die Rotfärbung verschwand. Anschließend erfolgte unter Eiskühlung die Hydrolyse mit 1 N Natronlauge. Nach Trocknen der Etherlösung über MgSO_4 und Abziehen des Lösungsmittels im Vak. zeigte das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die gleiche Produktverteilung wie bei der Metallierung mit BuLi/Ether: 50% Edukt 71c neben 74d. Die Aufarbeitung und Trennung erfolgte wie unter 5.2.3.; 0.730 g (23%) 74d wurden isoliert.

5.2.5. Metallierung von 71c mit MeLi/Ether und Umsetzung mit Tosylbromid

45.0 mmol salzhaltiges MeLi in 25 ml Ether wurden unter Eiskühlung mit 5.35 g (20.0 mmol) 71c in 15 ml Ether versetzt. Nachdem der Ansatz über Nacht bei Raumtemp. gerührt wurde, gab man zu der nun farblosen Suspension bei -10°C 5.64 g (24.0 mmol) Tosylbromid und ließ weitere 5 h bei Raumtemp. rühren. Anschließend wurde der Ansatz mit Natronlauge hydrolysiert und die wäßrige Phase mit Ether extrahiert; die vereinigten organischen Anteile wurden über MgSO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vak. wurde das hellgelbe Rohprodukt einer Kurzwegdestillation unterzogen. Bei $145-148^{\circ}\text{C}/10^{-4}$ Torr wurden so 4.60 g (67%) hellgelbes, öliges 6-Brom-1-(diphenylhydroxymethyl)tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan (74c) erhalten. Kristallisationsversuche aus Pentan, Cyclohexan, Hexan und Ether/Pentan schlugen fehl.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.60$ (s; 4 H, 3- H_2 , 4- H_2), 2.28 (s;

2 H, 2-H, 5-H), 2.53 (s; 1 H, OH), 7.27 (s; 10 H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 25.66 (s; C-6), 25.90 (sept; C-3, C-4), 30.23 (s; C-1), 43.31 (d; C-2, C-5), 78.42 (s; C-7), 126.58 (2C), 127.15, 127.79 (2C) (3d; Aromaten-C), 145.36 (s; Aromaten-C).

MS (70eV): m/e = 342, 340 (M^+ , 2%), 324, 322 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$, 1), 361 ($\text{M}^+ - \text{Br}$, 35), 183 (64), 165 (20), 105 (100), 77 (50).

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}^{79}\text{BrO}$: Ber. 340.046 Gef. 340.045 (MS)

5.3. Hydroxyl-Austausch in 74a-d

5.3.1. 5-Brom-5-chlor-6-(p-methoxyphenylmethyl)bicyclo-[2.1.1]hexan (76a)

a) mit $\text{PPh}_3/\text{CCl}_4$

1.20 g (4.0 mmol) 74a in 20 ml CCl_4 wurden mit 1.20 g (4.4 mmol) PPh_3 15 h unter Rückflußkochen erhitzt. Nach Abkühlen der Suspension wurde das gebildete Triphenylphosphinoxid abfiltriert, das Lösungsmittel im Vak. entfernt, durch Zugabe von Pentan weiteres Phosphinoxid ausgefällt und nochmals abfiltriert. Das verbleibende rotbraune Öl enthielt neben einem geringen Anteil an polymerem Material immer noch Triphenylphosphinoxid. Der Versuch, das Produkt destillativ zu reinigen, führte unter HBr/HCl -Abspaltung (Indikatorpapier verfärbte sich rot) bei $140^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr zur vollständigen Zersetzung des Destillationsgutes. In einem weiteren Versuch konnte 76a in einer Ausbeute von 30% erhalten werden, jedoch stets verunreinigt mit Triphenylphosphin und Triphenylphosphinoxid.

b) mit Iminiumsalz 54

0.960 g (3.25 mmol) 74a wurden in 4 ml Methylenchlorid mit 0.90 ml (6.5 mmol) Triethylamin vorgelegt und unter

Eiskühlung mit 1.60 g (4.88 mmol) 54 in 5 ml Methylenchlorid versetzt. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemp. wurde die nun tiefrotgefärbte Lösung hydrolysiert, nach Trocknen der Methylenchlorid-Phase über MgSO_4 das Lösungsmittel im Vak. entfernt und der teils feste, teils ölige Rückstand in Pentan extrahiert. Das verbleibende rote Öl (1.10 g) war, wie das ^1H -NMR-Spektrum zeigte, nahezu frei von Diphenylbenzamid, jedoch mit polymerem Material verunreinigt, das eine Kristallisation sehr erschwerte. Die Ausbeute an 76a lag bei 50%.

c) mit NCS/Dimethylsulfid

4.72 g (35.0 mmol) NCS wurden in 190 ml Methylenchlorid gelöst und bei 0°C mit 2.8 ml (28.6 mmol) Dimethylsulfid versetzt. Die nun farblose Suspension kühlte man auf -25°C ab und tropfte 9.50 g (32.1 mmol) 74a in 10 ml Methylenchlorid zu. Man ließ die Mischung auf Raumtemp. kommen, wobei nach 4 h der Niederschlag verschwunden war. Die hellgelbe, klare Lösung wurde mehrmals mit gesättigter NaCl-Lösung ausgeschüttelt und die organische Phase über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. wurden 7.80 g des hellgelben Rohöls in Pentan zur Kristallisation gebracht. Es wurden auf diese Weise 4.90 g (49%) 76a als farbloses Pulver mit Schmp. $67-69^\circ\text{C}$ erhalten.

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.65 - 2.20$ (m; 4 H, 2- H_2 , 3- H_2), 3.33, 3.72 (2m; 2 H, 1-H, 4-H), 3.78 (s; 3 H, OCH_3), 6.11 (s; 1 H, 7-H), 6.74 - 7.25 (m; 4 H, Aromaten-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 23.02$, 24.66 (2t; C-2, C-3), 55.22 q; OCH_3), 61.00, 62.49 (2d; C-1, C-4), 72.27 (s, C-5), 114.04 (2C) (d; Aromaten-C), 115.52 (d; C-7), 128.30 (2C) (d; Aromaten-C), 129.39 (s; Aromaten-C), 140.72 (s; C-6), 158.59 (s; Aromaten-C).

MS (70eV): $m/e = 316$, 314, 312 (M^+ , 6%), 278, 276 ($\text{M}^+ - \text{HCl}$, 5), 233, 235 ($\text{M}^+ - \text{Br}$, 50), 198 (66), 121 (100), 99 (53).

$C_{14}H_{14}BrClO$ (313.62) Ber. C 53.61 H 4.50
Gef. C 53.55 H 4.40

5.3.2. 5-Brom-5-chlor-6-(α -naphthylmethyl) bicyclo-
[2.1.1]hexan (76b)

6.96 g (52.0 mmol) NCS wurden in 200 ml Methylenchlorid gelöst und bei 0°C mit 3.80 ml (52.0 mmol) Dimethylsulfid versetzt. Zur nun vorliegenden Suspension tropfte man bei -20°C 13.7 g (43.4 mmol) 74b in 20 ml Methylenchlorid und ließ den Ansatz innerhalb von 3 h auf Raumtemp. kommen. Die nun hellorange klare Lösung wurde fünfmal mit kalter gesättigter NaCl-Lösung ausgeschüttelt und die organische Phase über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. wurden 12.3 g Rohprodukt erhalten. 76b, das in ca. 80% anfiel, war, wie das 1H -NMR-Spektrum zeigte, mit polymerem Material verunreinigt. Kristallisationsversuche aus den verschiedensten Lösungsmitteln schlugen fehl. Beim Versuch, das Rohprodukt destillativ aufzuarbeiten, wurde bei 130-140°C/10⁻³ Torr ein Destillat erhalten, das lediglich Zersetzungsprodukte enthielt. Im 1H -NMR-Spektrum des schwarzen Rückstandes war nur Polymeres zu erkennen. Da eine Reinigung von 76b nicht erfolgreich war, wurde zur weiteren Umsetzung das anfallende Rohprodukt verwendet.

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.70 - 2.31 (m; 4 H, 2-H₂, 3-H₂), 3.48 (m; 2 H, 1-H, 4-H), 6.76 (s; 1 H, 7-H), 7.21 - 8.07 (m; 7 H, Aromaten-H).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 23.20, 24.05 (2t; C-2, C-3), 60.67, 62.15 (2d; C-1, C-4), 72.21 (s; C-5), 113.34 (d; C-7), 124.03, 124.82, 125.30, 125.70, 125.79, 128.24, 128.55 (7d; Aromaten-C), 132.03, 133.51, 133.60 (3s; Aromaten-C), 144.24 (s; C-7).

MS (70eV): m/e = 336, 334, 332 (M^+ , 3%), 299. 297 ($M^+ - Cl$,

2), 256, 254 (11), 218 (29), 197 (35), 167 (40), 141 (100).
 $C_{17}H_{14}^{79}Br^{35}Cl$: Ber. 331.997 Gef. 331.998 (MS)

5.3.3. 5-Brom-5-chlor-6-diphenylmethylenoicyclo[2.1.1]-
hexan (76c)

8.28 g (62.0 mmol) NCS wurden in 220 ml Methylenchlorid gelöst und bei 0°C 4.80 ml (62.0 mmol) Dimethylsulfid zugeotropft. Zu der sofort gebildeten farblosen Suspension wurden bei -25°C 17.6 g (51.7 mmol) 74c in 50 ml Methylenchlorid gegeben. Man ließ die Mischung unter Rühren auf 0°C kommen. Nach 4 h wurde die jetzt hellgelbe klare Lösung mehrmals mit gesättigter NaCl-Lösung ausgeschüttelt und die Methylenchlorid-Phase über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. verblieb ein hellgelber Feststoff. Flüchtige Bestandteile wurden durch eine Blitzdestillation bei 120-135°C/10⁻⁴ Torr abgetrennt. Aus dem bräunlichen, sich verfestigendem Rückstand konnte nun das Produkt aus Ether kristallin erhalten werden. Es wurden 10.4 g (56%) 76c mit Schmp. 138-139.5°C erhalten.

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.72 - 2.25 (m; 4 H, 2-H₂, 3-H₂), 3.49 (s; 2 H, 1-H, 4-H), 7.18 (m; 10 H, Aromaten-H).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 23.93 (m; C-2, C-3), 61.45 (d; C-1, C-4), 72.27 (s; C-5), 126.73 (s; C-7), 127.06, 128.09 (2C), 128.82 (2C) (3d; Aromaten-C), 140.03 (s; Aromaten-C), 140.39 (s; C-6).

MS (70eV): m/e = 362, 360, 358 (M^+ , 9%), 325, 323 (M^+ -Cl, 3), 281, 279 (M^+ -Br, 61), 243 (100), 165 (57), 101 (19), 91 (27).

$C_{19}H_{16}^{79}Br^{35}Cl$: Ber. 358.012 Gef. 358.013 (MS)

$C_{19}H_{16}BrCl$ (359.69) Ber. C 63.45 H 4.48
Gef. C 64.51 H 4.54

5.3.4. 5-Brom-5-chlor-6-(o-bromphenyl-phenylmethylen)-
bicyclo[2.1.1]hexan (76d)

1.00 g (7.60 mmol) NCS wurden in 35 ml Methylenchlorid gelöst und bei 0°C tropfenweise mit 0.60 ml (7.60 mmol) Dimethylsulfid versetzt. Anschließend wurden bei -20°C 2.65 g (6.30 mmol) 74d, gelöst in 10 ml Methylenchlorid, zutropft. Man ließ die farblose Suspension auf Raumtemp. kommen. Nach vierstündiger Reaktionszeit wurde die klare hellgelbe Lösung mit kalter gesättigter NaCl-Lösung extrahiert und die Methylenchloridphase über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. konnte das Produkt in Ether zur Kristallisation gebracht werden. Es wurden 1.30 g (47%) 76d als farbloses Pulver mit Schmp. 106-108°C erhalten.

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.84 - 2.15 (m; 4 H, 2- H_2 , 3- H_2), 3.08, 3.69 (2m; 2 H, 1-H, 4-H), 7.00 - 7.32 (m; 9 H, Aromaten-H).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 23.62, 23.90 (2t; C-2, C-3), 61.43 (d; C-1, C-4), 72.12 (s; C-5), 123.91 (s; C-2'), 126.97, 127.21 (2d; Aromaten-C), 127.57 (d; C-3'', C-5''), 127.85 (s; C-7), 128.21 (d; C-2'', C-6''), 128.91, 131.39, 132.94 (3d; Aromaten-C), 138.48, 140.15, 141.45 (3s; C-1', C-1'', C-6).

MS (70eV): m/e = 442, 440, 438, 436 (M^+ , typ. Isotopenmuster für Br_2Cl , 13%), 405, 403, 401 (M^+-Cl , 10), 361, 359, 357 (M^+-Br , 70), 242 (95), 165 (82), 120 (43), 36 (100).

$C_{19}H_{15}^{79}Br_2^{35}Cl$: Ber. 435.923 Gef. 435.924 (MS)

5.4. Umsetzung von 76a-d mit MeLi

5.4.1. 7-p-Methoxyphenyltetracyclo[4.1.0.0^{1,5}.0^{2,6}]-heptan (79a)

5.20 mmol (MeLi wurden in 5 ml Ether auf -20°C gekühlt und 1.50 mmol (4.80 mmol) 76a in 8 ml Ether zugetropft. Man ließ die Lösung auf 0°C kommen und rührte den Ansatz 2 h, wobei eine leichte Trübung durch ausfallende Lithiumsalze zu beobachten war. Anschließend erfolgte unter Stickstoff die Hydrolyse mit 1 N Natronlauge. Die wäßrige Phase wurde abpipettiert und die etherische Lösung über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. wurden 0.81 g (81%) 79a als farbloses Öl erhalten, das keiner weiteren Reinigung bedurfte.

Die durch längere Lagerung bei -18°C gebildeten polymeren Bestandteile konnten problemlos abgetrennt werden durch eine Kurzwegdestillation bei 90-100°C/10⁻³ Torr, wobei 79a in einer Aceton/Trockeneis gekühlten Vorlage als farbloser Feststoff mit einem Schmp. von ca. 10°C in sehr reiner Form erhalten wurde.

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.55 (s; 4 H, 3-H₂, 4-H₂), 2.74 (m; 1 H, 5-H(anti)), 3.37 (m; 1 H, 2-H(syn)), 3.32 (s; 3 H, OCH₃), 4.22 (s; 1 H, 7-H), 6.60 - 7.27 (m; 4 H, Aromaten-H).

¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 17.75 (s; C-1, C-6), 24.11, 24.87 (sept; C-3, C-4), 54.73 (q; OCH₃), 79.36 (d; C-2(syn)), 84.50 (d; C-5(anti)), 90.75 (d; C-7), 113.46 (2C) (d; Aromaten-C), 127.52 (s; Aromaten-C), 130.82 (2C) (d; Aromaten-C), 159.35 (s; Aromaten-C).

MS (70eV): m/e = 198 (M⁺, 100%), 197 (31), 167 (17), 121 (22), 91 (20).

C₁₄H₁₄O : Ber. 198.10446 Gef. 198.105 (MS)

5.4.2. 7- α -Naphthyltetracyclo[4.1.0.0^{1,5}.0^{2,6}]heptan (79b)

16.4 mmol MeLi in 20 ml Ether wurden bei -20°C mit 5.00 g (15.0 mmol) 76b in 10 ml Ether versetzt. Die tiefrote Lösung wurde bei 0°C 2 h gerührt, dann mit 1 N Natronlauge unter Eiskühlung hydrolysiert. Nach Abtrennen der wäßrigen Schicht, Trocknen der etherischen Lösung über MgSO₄ und Entfernen des Lösungsmittels im Vak. wurden 2.30 g (70%) 7- α -Naphthyltetracyclo[4.1.0.0^{1,5}.0^{2,6}]heptan (79b) in öligler Form erhalten, das mit polymerem Material etwas verunreinigt war. Kristallisationsversuche aus Pentan und Cyclohexan waren nicht erfolgreich. In Pentan/Ether war eine spärliche Kristallisation festzustellen. Die Destillation bei 130°C/10⁻³ Torr lieferte nur noch Zersetzungsprodukte.

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.51 (s; 4 H, 3-H₂, 4-H₂), 2.83, 3.18 (2d; 2 H, 2-H, 5-H), 4.38 (s; 1 H, 7-H), 6.93 - 8.10 (m; 7 H, Aromaten-H).

5.4.3. 7,7-Diphenyltetracyclo[4.1.0.0^{1,5}.0^{2,6}]heptan (79c)

6.70 mmol MeLi in 8 ml Ether wurden bei -20°C mit 2.00 g (5.50 mmol) 76c in 10 ml Ether versetzt. Nach dreistündiger Reaktionszeit bei 0°C wurde die durch ausfallende Lithiumsalze trübe Lösung unter Eiskühlung mit 1 N Natronlauge hydrolysiert. Die wäßrige Phase wurde abpipettiert und die etherische Lösung über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels konnten 1.2 g (87%) 7,7-Diphenyltetracyclo[4.1.0.0^{1,5}.0^{2,6}]heptan (79c) in reiner Form erhalten werden. Die Kristallisation von 79c aus Pentan oder Ether lieferte farblose rhombenförmige Kristalle mit Schmp. 60-62°C.

IR (KBr): 3054, 3028, 2964, 2908, 2873, 1497, 1447, 1312, 704, 698, 635 cm⁻¹.

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.74 (s; 4 H, 3-H₂, 4-H₂), 3.05 (s;

2 H, 2-H, 5-H), 6.86 - 7.51 (m; 10 H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ = 22.75 (s; C-1, C-6), 24.56 (sept; C-3, C-4), 82.27 (d; C-2, C-5), 110.71 (s; C-7), 127.36 (2C), 128.45 (4C), 129.39 (4C) (3d; Aromaten-C), 141.09 (2C) (s; Aromaten-C).

MS (70eV): m/e = 244 (M^+ , 100%), 229 (28), 215 (23), 167 (42), 165 (58), 91 (10).

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}$	(244.34)	Ber.	C	93.40	H	6.60
		Gef.	C	93.19	H	6.48
		Ber.	244.125	Gef.	244.128	(MS)

5.4.4. 7-o-Bromphenyl-7-phenyltetracyclo[4.1.0.0^{1,5}.0^{2,6}]-heptan (79d)

1.26 mmol Meli wurden bei -20°C mit einer Aufschlammung aus 0.460 g (1.05 mmol) 76d in 3 ml Ether versetzt. Nach dreistündiger Reaktionszeit, in der man die Mischung auf 0°C kommen ließ, wurde die leicht trübe hellgelbe Lösung mit 1 N Natronlauge hydrolysiert, die wäßrige Phase abpipettiert und die etherische Lösung über MgSO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vak. konnten 0.260 g (76%) 79d als öliges Produkt nahezu ohne weitere Verunreinigungen isoliert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 1.45 (s; 4 H, 3-H₂, 4-H₂), 2.89, 3.19 (2d; 2 H, 2-H, 5-H), 6.37 - 7.65 (m; 9 H, Aromaten-H).

6. 8-Allyltetracyclo[5.1.0.0^{1,6}.0^{2,7}]octane und
7-Allyltetracyclo[4.1.0.0^{1,5}.0^{2,6}]heptane

6.1. Allylcarbinole

6.1.1. 1-(trans-1-Hydroxybut-2-enyl)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]-
heptan (45h')

58.0 mmol BuLi in 35 ml Ether und 5.00 g (53.0 mmol) 12a wurden 48 h bei Raumtemp. gerührt. Unter Eiskühlung erfolgte die Zugabe von 4.75 ml (58.0 mmol) frisch destilliertem Crotonaldehyd in 4 ml Ether. Der Ansatz wurde 4 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Hydrolyse mit 1 N Natronlauge, Trocknen der etherischen Lösung über MgSO₄ und Abrotieren des Lösungsmittels konnten durch Destillation über eine Einboden-Vigreux-Kolonne bei 66°C/10⁻³ Torr 6.32 g (73%) 45h als farblose Flüssigkeit erhalten werden.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.31 (m; 7 H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂, 7-H), 1.70 (d, J = 5 Hz; 3 H, CH₃), 2.38 (m; 2 H, 2-H, 6-H), 2.63 (d; 1 H, OH), 4.24 (dd; 1 H, 1'-H), 5.23 - 5.75 (m; 2 H, 2'-H, 5'-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 9.21 (d; C-7), 17.63 (q; CH₃), 20.44, 20.57, 21.11 (3t; C-3, C-4, C-5), 22.41 (s; C-1), 40.68, 41.80 (2d; C-2, C-6), 72.87 (d; C-1'), 127.00 (m; C-3'), 131.76 (m; C-2').

MS (70eV): m/e = 164 (M⁺, 10%), 149 (20), 135 (16), 121 (24), 107 (20), 91 (38), 71 (100).

C ₁₁ H ₁₆ O (164.24)	Ber. C	80.44	H	9.82
	Gef. C	80.86	H	9.87
	Ber.	164.1201	Gef.	164.119 (MS)

6.1.2. 1-(1-Hydroxyprop-2-enyl)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hep-
tan (45i)

175 mmol BuLi in 110 ml Ether und 15.0 g (159 mmol) 12a

wurden bei Raumtemp. 48 h gerührt. Unter Eiskühlung erfolgte dann die Zugabe von 10.7 ml (160 mmol) frisch destilliertem Acrolein in 10 ml Ether. Nach weiteren 3 h bei Raumtemp. wurde die hellgelbe Suspension mit 1 N Natronlauge hydrolysiert und die etherische Lösung über MgSO_4 getrocknet. Durch Destillation über eine Einboden-Vigreux-Kolonnen konnten bei $46^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr 15.2 g (64%) 45i als farblose Flüssigkeit erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.37 (m; 7 H, 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2 , 7-H), 1.95 (d; 1 H, OH), 2.49 (m; 2 H, 2-H, 6-H), 4.43 (t; 1 H, 1'-H), 5.00 - 5.41 (m; 2 H, 3'- H_2), 5.63 - 6.07 (m; 1 H, 2'-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 9.33 (d; C-7), 20.41, 20.54, 21.08 (3t; C-3, C-4, C-5), 22.14 (s; C-1), 40.68, 41.86 (2d; C-2, C-6), 73.00 (d; C-1'), 115.05 (m; C-3'), 138.75 (m; C-2').

MS (70eV): m/e = 150 (M^+ , 40%), 135 (27), 121 (42), 117 (60), 107 (60), 93 (62), 91 (100).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ (150.22)	Ber.	C	79.96	H	9.39
	Gef.	C	80.07	H	9.58
	Ber.	150.1044	Gef.	150.103	(MS)

6.1.3. 1-(trans-1-Hydroxybut-2-enyl)tricyclo[3.1.0.^{2,6}]-hexan (71e)

110 mmol BuLi in 60 ml Ether wurden mit 8.00 g (100 mmol) 36a versetzt und der Ansatz über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Zur gebildeten Anionensuspension tropfte man dann unter Eiskühlung 7.71 g (110 mmol) frisch destillierten Crotonaldehyd in 10 ml Ether. Man ließ weitere 4 h bei Raumtemp. rühren und hydrolysierte die hellgelbe, klare Lösung unter Eiskühlung mit 1 N Natronlauge. Nach dreimaliger Extraktion der orange gefärbten wäßrigen Phase mit Ether wurden die vereinigten organischen Anteile

über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vak. entfernt. Die Reinigung des gelben Rohprodukts erfolgte durch Destillation über eine Einboden-Vigreux-Kolonne. Dabei konnten bei $50\text{--}55^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr 8.82 g (59%) 71e als hellgelbe Flüssigkeit isoliert werden.

In einer weiteren Fraktion bei $115^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr wurden 2.30 g (11%) 1,6-Di(trans-1-hydroxybut-2-enyl)tricyclo-[3.1.0.0^{2,6}]hexan (72d) erhalten. 72d lag als Diastereomergemisch von (1'R,1''R / 1'S, 1''S) 72d und (1'R,1''S) 72d im Verhältnis 1:1 vor. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von 72d war eine doppelter Liniensatz sichtbar, wobei die Intensität der Signale der meso-Verbindung der des Racemats entsprachen.

71e:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.32 (m; 4 H, 3-H₂, 4-H₂), 1.70 (d, J = 5 Hz; 4 H, CH₃, 6-H), 1.85 (d; 1 H, OH), 2.17 (m; 2 H, 2-H, 5-H), 4.57 (m; 1 H, 1'-H), 5.26 - 5.85 (breites m; 2 H, 2'-H, 3'-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 6.42 (d; C-6), 17.57 (q; CH₃), 20.69 (s; C-1), 26.02, 26.17 (m; C-4, C-5), 35.71, 36.59 (2d; C-2, C-5), 69.79 (d; C-1'), 126.49 (m; C-3'), 132.33 (m; C-2').

MS (70eV): m/e = 150 (M^+ , 12%), 135 (33), 132 (18), 117 (52), 107 (29), 79 (59), 69 (100).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ (150.22) Ber. C 79.96 H 9.39

Gef. C 79.99 H 9.72

Ber. 150.1045 Gef. 150.107 (MS)

72d:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.35 (s; 4 H, 3-H₂, 4-H₂), 1.68 (d, J = 5 Hz; 6 H, 2 CH₃), 2.21 (breites s; 2 H, 2-H, 5-H), 3.23 (m; 2 H, 2 OH), 4.68 (m; 2 H, 1'-H), 5.59 (mc; 4 H, 2'-H, 3'-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 17.60 (q; 2 CH₃), 24.20, 24.50 (2s; C-1, C-6), 26.05, 26.23, 26.38 (3t; C-3, C-4), 34.95, 36.98, 38.65 (3d; C-1, C-5), 68.18, 68.27 (2d; C-1'),

126.06, 126.12 (2m; C-3'), 133.06, 133.27 (2m; C-2').

MS (70eV): m/e = 220 (M⁺, 2%), 202 (14), 187 (15), 173 (13), 145 (17), 133 (27), 69 (100).

C₁₄H₂₀O₂ Ber. 220.146 Gef. 220.142 (MS)

6.1.4. 1-(1-Hydroxyprop-2-enyl)tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]-
hexan (71f)

110 mmol BuLi in 75 ml Ether wurden unter Eiskühlung mit 8.00 g (100 mmol) 36a versetzt und der Ansatz über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Dann tropfte man unter Eiskühlung 6.72 g (120 mmol) frisch destilliertes Acrolein in 10 ml Ether zu, ließ weitere 4 h bei Raumtemp. rühren und hydrolysierte die nun zitronengelbe Suspension mit 1 N Natronlauge. Nach dreimaliger Extraktion der wäßrigen Phase mit Ether wurden die vereinigten organischen Anteile über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. wurde das farblose Rohprodukt im Hochvak. destilliert. Es wurden so bei 55-60°C/10⁻³ Torr 6.13 g (45%) 71f als farblose Flüssigkeit erhalten.

Durch weitere Destillation konnten bei 95-100°C/10⁻³ Torr 3.12 g (16%) 1,6-Di(1-hydroxyprop-2-enyl)tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan (72e) als hellgelbes Öl erhalten werden. Hierbei handelt es sich um ein Diastereomeren-gemisch von (1'R,1''R)/(1'S,1''S) 72e und (1'R,1''S) 72e im Verhältnis 1:1, wobei die Intensität der Signale von meso-Verbindung und Racemat in etwa gleich groß waren.

71f:

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.33 (breites s; 4 H, 3-H₂, 4-H₂), 1.76 (s; 1 H, 6-H), 1.85 (d; 1 H, OH), 2.15 (m; 2 H, 2-H, 5-H), 4.60 (m; 1 H, 1'-H), 5.19 (mc; 2 H, 3'-H₂), 5.79 (mc; 1 H, 2'-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 6.51 (d; C-6), 20.42 (s; C-1), 25.99,

26.14 (2t; C-3, C-4), 35.71, 36.71 (2d; C-2, C-5), 70.12 (d; C-1'), 114.67 (m; C-3'), 139.12 (m; C-2').

MS (70eV): m/e = 136 (M^+ , 10%), 135 (17), 117 (40), 107 (38), 91 (50), 79 (100).

$C_9H_{12}O$ (136.19) Ber. C 79.37 H 8.88

Gef. C 80.23 H 9.06

Ber. 136.0888 Gef. 136.089 (MS)

72e

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.36 (s; 4 H, 3- H_2 , 4- H_2), 2.23 (s; 2 H, 2-H, 5-H), 3.45 (t; 2 H, OH), 4.73 (m; 2 H, 1'-H), 4.94 - 5.33 (m; 4 H, 3'- H_2), 5.92 (mc; 2 H, 2'-H).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 23.93, 24.41 (2s; C-1, C-6), 25.90, 26.26 (3t; C-2, C-3), 35.32, 37.04, 38.59 (3d; C-2, C-5), 68.27, 68.57 (2d; C-1'), 114.52, 114.61 (2m; C-3'), 139.72, 138.87 (2m; C-2').

MS (70eV): m/e = 192 (M^+ , 5%), 174 (38), 159 (25), 145 (38), 117 (75), 91 (100).

$C_{12}H_{16}O_2$: Ber. 192.115 Gef. 192.110 (MS)

6.2. Bromierung der Allylcarbinole

6.2.1. 7-Brom-1-(trans-1-hydroxybut-2-enyl)tricyclo-[4.1.0.0^{2,7}]heptan (47h)

6.58 g (40.0 mmol) 45h wurden zur Metallierung mit 88.0 mmol BuLi in 60 ml Ether bei Raumtemp. 15 h gerührt. Die Zugabe von 10.3 g (44.0 mmol) Tosylbromid erfolgte bei $-10^\circ C$. Nach 4-stündiger Reaktionszeit bei Raumtemp. wurde mit 1 N Natronlauge hydrolysiert und nach weiterer Aufarbeitung das Rohprodukt durch Destillation gereinigt. Es konnten auf diese Weise bei $77-79^\circ C/10^{-3}$ Torr 7.10 g (73%) 47h als farblose Flüssigkeit isoliert

werden.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.40$ (m; 6 H, 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2), 1.75 (d; 3 H, CH_3), 2.73 (breites m; 2 H, 2-H, 6-H), 4.35 (d; 1 H, 1'-H), 5.61 (mc; 2 H, 2'-H, 3'-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 17.69$ (q; CH_3), 19.66, 19.72 (2t; C-3, C-5), 20.32 (t; C-4), 24.84 (s; C-7), 26.53 (s; C-1), 47.13, 47.52 (2d; C-2, C-6), 71.57 (d; C-1'), 128.03 (m; C-3'), 131.03 (m; C-2').

MS (70eV): $m/e = 244$, 242 (M^+ , 4%), 225 (10), 163 ($\text{M}^+ - \text{Br}$, 25), 145 (48), 133 (49), 105 (63), 91 (95), 79 (100).

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}^{79}\text{BrO}$: Ber. 242.0306 Gef. 242.036 (MS)

6.2.2. Bromierung von 45i

14.4 g (95.7 mmol) 45i wurden zur Bismetallierung mit 205 mmol BuLi in 140 ml Ether 15 h bei Raumtemp. gerührt. Danach erfolgte bei -10°C die spatelweise Zugabe von 24.8 g (104 mmol) Tosylbromid. Die gelbe Suspension wurde weitere 4 h bei Raumtemp. gerührt und schließlich mit 1 N Natronlauge hydrolysiert. Nach Abtrennen der wäßrigen Phase wurde die etherische Lösung über MgSO_4 getrocknet und anschließend das Lösungsmittel im Vak. entfernt. Bei der Feindestillation des Rohprodukts wurden zwei Fraktionen abgenommen. Bei $60-65^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr erhielt man 9.23 g (42%) 7-Brom-1-(1-hydroxyprop-2-enyl)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (47i) als farblose Flüssigkeit. Nach weiterer Destillation wurden bei $80-85^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr 3.96 g (14%) 7-Brom-1-(1-hydroxy-2-methylhexyl)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (47j) in der Vorlage isoliert. Der Rückstand wies verhältnismäßig viel polymeres Material auf.

47i:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.35$ (m; 6 H, 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2), 2.11 (s; 1 H, OH), 2.78 (m; 2 H, 2-H, 6-H), 4.48 (d; 1 H, 1'-H), 5.27 (mc; 2 H, 3' H_2), 5.94 (mc; 1 H, 2'-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 19.63$ (t; C-3, C-5), 20.29 (t; C-5), 24.66 (s; C-7), 26.41 (s; C-1), 47.16, 47.46 (2d; C-2,

C-6), 71.66 (d; C-1'), 115.79 (m; C-3'), 136.03 (m; C-2').

MS (70eV): m/e = 230, 228 (M⁺, 22%), 149 (28), 131 (39), 121 (28), 107 (45), 91 (53), 57 (100).

C₁₀H₁₃⁷⁹BrO : Ber. 228.0149 Gef. 228.013 (MS)

471:

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.35 (d; 3 H, CH₃), 1.9 - 1.67 (m; 7 H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂, 2'-H₂, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂, 6'-CH₃), 1.92 (d; 1 H, OH), 2.65, 2.85 (2m; 2 H, 2-H, 6-H), 3.80 (dd; 1 H, 1'-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 18.03, 19.17 (2d; 2 CH₃), 19.62, 19.66, 20.23 (3t; C-3, C-4, C-5), 22.99 (t und s; C-5', C-1), 25.29 (s; C-7), 29.41 (t; C-4'), 31.62 (t; C-3'), 39.35 (d; C-2'), 45.04, 50.13 (2d; C-2, C-6), 74.72 (d; C-1').

MS (70eV): m/e = 255, 256 (M⁺, 9%), 270, 268 (M⁺-H₂O, 2), 230, 228 (11), 203, 201 (95), 123 (36), 91 (100).

C₁₄H₂₃⁷⁹BrO : Ber. 256.0932 Gef. 256.091 (MS)

6.2.3. 6-Brom-1-(trans-1-hydroxybut-2-enyl)tricyclo- [3.1.0.0^{2,6}]hexan (74e)

A. 62.6 mmol 8a1 in 40 ml Ether wurden unter Rückführung 4.75 g (31.6 mmol) 71e in 10 ml Ether zugetropft. Der Ansatz wurde über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Zu der nun hellorange Suspension gab man bei -10°C 8.20 g (34.6 mmol) Toluylisocyanid und ließ bei Raumtemp. weitere 3 h ruhen. Dann erfolgte unter Rückführung die Hydrolyse mit 1 N Natronlauge. Nach dreimaliger Extraktion der wäßrigen Phase mit Ether wurden die vereinigten organischen Anteile über MgSO₄ getrocknet. Nach Abziehen des Ethers im Vak. wurde das hellgelbe Rohprodukt durch eine Kurzwegdestillation gereinigt. Hierbei konnten bei 87°C/10⁻² Torr 5.40 g (75%) 74e als farbloses Öl erhalten werden.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.45 (m; 4 H, 3-H₂, 4-H₂), 1.70 (d, J = 5 Hz; 3 H, CH₃), 1.90 (s; 1 H, OH), 2.40 (s; 2 H, 2-H,

5-H), 4.70 (d, $J = 5.5$ Hz; 1 H, 1'-H), 5.65 (mc; 2 H, (2'-H, 3'-H)).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 17.60$ (q; CH_3), 24.05 (s; C-6), 25.11 (s; C-1), 26.08, 26.17 (2t; C-3, C-4), 42.62, 43.07 (2d; C-2, C-5), 68.85 (d; C-1'), 127.49 (m; C-3'), 131.12 (m; C-2').

MS (70eV): $m/e = 230$, 228 (M^+ , 5%), 229, 227 (5), 215, 213 (11), 187 (8), 149 (33), 131 (41), 91 (63), 69 (100).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{BrO}$ (229.12) Ber. C 52.42 H 5.72

Gef. C 54.84 H 6.23

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}^{79}\text{BrO}$ Ber. 227.0072 Gef. 227.007 (MS)

6.2.4. 6-Brom-1-(1-hydroxyprop-2-enyl)tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]-hexan (74f)

Zu 88.8 mmol BuLi in 55 ml Ether tropfte man unter Eiskühlung 5.50 g (40.4 mmol) 71f in 5 ml Ether. Die Mischung wurde 15 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurden 10.4 g (44.3 mmol) Tosylbromid bei -10°C portionsweise zugesetzt und die nun hellgelbe Suspension weitere 4 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Hydrolyse mit 1 N Natronlauge, Extraktion der wäßrigen Phase mit Ether und Trocknen der organischen Anteile über MgSO_4 wurde das Lösungsmittel im Vak. abgezogen. Das verbleibende rotbraune Rohöl wurde im Hochvak. durch eine Kurzwegdestillation gereinigt. Auf diese Weise konnten bei $62-65^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr 5.00 g (58%) 74f als farblose Flüssigkeit überdestilliert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.49$ (m; 4 H, 3- H_2 , 4- H_2), 2.08 (d; 1 H, OH), 2.44 (s; 2 H, 2-H, 5-H), 4.78 (t; 1 H, 1'-H), 5.24 (mc; 2 H, 3'- H_2), 5.93 (mc; 1 H, 2'-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 23.87$ (s; C-6), 24.90 (s; C-1), 26.05, 26.17 (2t; C-3, C-4), 42.71, 43.10 (2d; C-2, C-5), 69.12 (d; C-1'), 115.55 (m; C-3'), 138.06 (m; C-2').

MS (70eV): $m/e = 216$, 214 (M^+ , 11%), 187 (9), 135 (33),

117 (69), 107 (33), 77 (70), 55 (100).

$C_9H_{11}BrO$ (215.09) Ber. C 50.26 H 5.16

Gef. C 50.95 H 5.32

$C_9H_{11}^{79}BrO$: Ber. 213.9993 Gef. 213.998 (MS)

6.3. Umsetzung von 47h-i und 74e-f mit Halogenierungsmitteln

6.3.1. 6-Brom-6-chlor-7-(but-2-enyliden)bicyclo[3.1.1]-heptan (80a)

2.60 g (19.4 mmol) NCS wurden in 70 ml Methylenchlorid gelöst und bei 0°C mit 1.55 ml (21.2 mmol) Dimethylsulfid versetzt. Nach Abkühlung auf -15°C erfolgte die Zugabe von 4.30 g (17.7 mmol) 47h in 5 ml Methylenchlorid. Man ließ die Suspension auf 0°C kommen. Nach 3 h verschwand der Niederschlag und die nun klare hellgelbe Lösung wurde mehrmals mit gesättigter NaCl-Lösung extrahiert. Nach Trocknen über $MgSO_4$ und Abrotieren des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt, das durch undefinierbare Bestandteile verunreinigt war, einer Destillation bei 90°C/10⁻³ Torr unterzogen. Eine Reinigung konnte aber auf diese Weise nicht erzielt werden. Es gelang jedoch die Kristallisation aus Ether bei -18°C. Dabei wurden 1.43 g (31%) 80a in blaßgelber kristalliner Form isoliert. Der Schmelzpunkt von 80a lag etwas über Raumtemp., bei ca. 25°C.

¹H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.18 - 2.32 (m; 6 H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂), 1.75 (d; 3 H, CH₃), 3.32, 3.50 (2m; 2 H, 1-H, 5-H), 5.78 (mc; 3 H, 1'-H, 2'-H, 3'-H).

¹³C-NMR ($CDCl_3$): δ = 14.42 (t; C-3), 18.26 (q; CH₃), 30.26, 30.93 (2t; C-2, C-4), 60.24, 61.73 (2d; C-1, C-5), 77.75 (s; C-6), 122.25 (d; C-1'), 127.37 (m; C-3'), 128.33 (m; C-2'), 138.54 (s; C-7).

MS (70eV): m/e = 264, 262, 260 (M^+ , 24%), 227.225 (M^+-Cl , 4), 181 (M^+-Br , 19), 145 (85), 143 (81), 91 (100).

$C_{11}H_{14}^{79}Br^{35}Cl$: Ber. 259.9967 Gef. 259.996 (MS)

6.3.2. Umsetzung von 47i mit NCS/Dimethylsulfid

3.41 g (25.5 mmol) NCS wurden in 100 ml Methylenchlorid gelöst und bei 0°C mit 1.96 ml (26.5 mmol) Dimethylsulfid versetzt. Anschließend wurde die Suspension auf -20°C abgekühlt und es wurden 5.32 g (23.0 mmol) 47i in 5 ml Methylenchlorid zugegeben. Bei -10°C betrug die Reaktionszeit 4 h (klare Lösung). Nach mehrmaligem Ausschütteln mit gesättigter NaCl-Lösung wurde die organische Phase über $MgSO_4$ getrocknet und anschließend im Vak. vom Lösungsmittel befreit. Bereits das 1H -NMR-Spektrum des Rohöls zeigte, daß ein Produktgemisch vorlag. So wurde zunächst durch eine Destillation bei 60-100°C/10⁻³ Torr polymeres Material abgetrennt. Das im Destillat vorliegende Isomerengemisch konnte durch mehrmalige Destillation getrennt werden. Auf diese Weise wurden bei 65°C/10⁻³ Torr 0.680 g (12%) 6-Brom-6-chlor-7-prop-2-enyliden-bicyclo[3.1.1]heptan (80b) als farbloses Öl isoliert, das bei -18°C in Ether zur Kristallisation gebracht werden konnte und dessen Schmelzpunkt in etwa bei Raumtemp. lag. 80b war jedoch mit einer Verbindung verunreinigt, die nicht abgetrennt werden konnte und deren Struktur ungeklärt blieb.

Durch weitere Destillation wurde bei 80-85°C/10⁻³ Torr das zweite Isomere in reiner Form erhalten. Es fiel mit 1.76 g (31%) als farbloses Öl an, das ebenfalls in Ether bei -18°C kristallisierte und als 7-exo-Brom-1-(trans-3-chlorprop-1-enyl)bicyclo[4.1.0]hept-2-en (83) identifiziert wurde.

80b:

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.18 - 2.15 (m; 6 H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂), 3.37, 3.50 (2m; 2 H, 1-H, 5-H), 5.07 (m; 2 H, 3'-H₂), 6.11

(m; 1'-H, 2'-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 14.39 (t; C-3), 30.44, 31.05 (2t; C-2, C-4), 60.34, 61.76 (2d; C-1, C-5), 77.21 (s; C-6), 116.01 (t; C-3'), 128.82 (d; C-1'), 132.70 (d; C-2'), 142.33 (s; C-7).

MS (70eV): m/e = 250, 248, 246 (M^+ , 10%), 213, 211 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$, 4), 169, 167 ($\text{M}^+ - \text{Br}$, 16), 131 (50), 119 (25), 91 (100).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}^{79}\text{Br}^{35}\text{Cl}$: Ber. 245.981 Gef. 245.986 (MS)

83:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.20 - 2.20 (m; 5 H, 4-H₂, 5-H₂, 6-H), 3.14 (d, J = 4.4 Hz; 1 H, endo-7-H), 4.07 (d, J = 6 Hz; 2 H, CH₂Cl), 5.79 (mc; 2 H, 2-H, 3-H), 5.76 (m; 2 H, 1'-H, 2'-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 16.96 (t; C-5), 20.42 (t; C-4), 24.60 (s; C-1), 33.14, 33.19 (2d; C-6, C-7), 45.10 (t; C-3'), 125.91, 126.05, 126.82 (3d; C-3, C-1', C-2'), 135.88 (d; C-2).

MS (70eV): m/e = 250, 248, 246 (M^+ , 7%), 213, 211 (12), 169, 167 (45), 131 (95), 91 (100).

6.3.3. 5-Brom-5-chlor-6-(but-2-enyliden)bicyclo[2.1.1]-hexan (76e)

3.20 g (24.0 mmol) NCS wurden in 100 ml Methylenchlorid gelöst und bei 0°C mit 1.90 ml (26.0 mmol) Dimethylsulfid versetzt. Zur nun vorliegenden Suspension tropfte man bei -20°C 5.00 g (21.8 mmol) 74e in 10 ml Methylenchlorid. Man ließ die Mischung innerhalb von 4 h auf Raumtemp. kommen und extrahierte die nun klare Lösung fünfmal mit kalter gesättigter NaCl-Lösung. Nach Trocknen der Methylenchlorid-Phase über MgSO_4 und Entfernen des Lösungsmittels im Vak. wurde das hellrote Rohöl im Hochvak. durch eine Kurzwegdestillation gereinigt. Auf

diese Weise wurden bei $75-80^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr 3.85 g (71%) 76e als farbloses Öl erhalten.

76e war bei Raumtemp. nicht stabil und zersetzte sich unter Schwarzfärbung. Auch eine Lösung in CDCl_3 verfärbte sich bei 8°C durch einen geringen Anteil an Zersetzungsprodukten vollständig schwarz. Bei -18°C konnte es jedoch über längere Zeit gelagert werden, wobei es farblos kristallisierte. Der Schmelzpunkt lag bei ca. 20°C .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.82$ (mc; 4 H, $2-\text{H}_2$, $3-\text{H}_2$), 1.74 (d, $J = 5.5$ Hz; 3 H, CH_3), 3.20, 3.43 (2m; 2 H, 1-H, 4-H), 5.42 - 5.99 (m; 3 H, $1'-\text{H}$, $2'-\text{H}$, $3'-\text{H}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 18.17$ (q; CH_3), 23.23, 23.99 (2t; C-2, C-3), 59.73, 61.43 (2d; C-1, C-4), 72.27 (s; C-5), 115.92 (d; C-1'), 127.46 (m; C-3'), 128.45 (m; C-2'), 140.93 (s; C-6).

MS (70eV): $m/e = 250, 248, 246$ (M^+ , 10%), 212, 210 (9), 169, 167 ($\text{M}^+ - \text{Br}$, 20), 131 (100), 117 (47), 91 (57).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}^{79}\text{Br}^{35}\text{Cl}$: Ber. 245.9811 Gef. 245.984 (MS)

6.3.4. Umsetzung von 71e mit 2 Moläquiv. BuLi/Tosylbromid

2.00 g (13.3 mmol) 71e in 3 ml Ether tropfte man unter Eiskühlung zu 29.0 mmol BuLi in 18 ml Ether. Das Reaktionsgemisch wurde 15 h bei Raumtemp. gerührt. Dann versetzte man die hellgelbe Suspension bei -10°C portionsweise mit 6.80 g (29.0 mmol) Tosylbromid und ließ weitere 3 h bei Raumtemp. rühren. Die Hydrolyse erfolgte mit 1 N Natronlauge. Nach dreimaliger Extraktion der wäßrigen Phase mit Ether wurden die vereinigten organischen Anteile über MgSO_4 getrocknet. Schließlich entfernte man das Lösungsmittel im Vak.. Zur Reinigung des tiefroten Rohöls wurden zunächst bei einer Kurzwegdestillation im Hochvak. bei $75-100^{\circ}\text{C}$ 2.10 g einer farblosen Flüssigkeit über destilliert. Im zähen Rückstand verblieb polymeres Material und überschüssiges Tosylbromid. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des

Destillats zeigte, daß es im wesentlichen eine 1:1-Mischung aus Bromcarbinol 74e und Dibromverbindung 5,5-Dibrom-6-(trans-but-2-enyliden)bicyclo 2.1.1 hexan (81a) enthielt. Durch nochmalige langsame Destillation bei 10^{-2} Torr konnten bei 95°C 0.700 g (23%) 74e abgetrennt werden. In einer zweiten Fraktion bei $110-115^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr wurden 0.960 g (25%) 81a als hellgelbe Flüssigkeit erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.50 - 2.50$ (m; 4 H, 2- H_2 , 3- H_2), 1.75 (d, $J = 5.5$ Hz; 3 H, CH_3), 3.23, 3.48 (2m; 2 H, 1-H, 4-H), 5.77 (mc; 3 H, 1'-H, 2'-H, 3'-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 18.20$ (q; CH_3), 24.20, 24.93 (2t; C-2, C-3), 60.34, 62.03 (2d; C-1, C-4), 60.76 (s; C-5), 116.58 (d; C-1'), 127.43 (m; C-3'), 128.55 (m; C-2'), 140.24 (s; C-6).

MS (70eV): $m/e = 294, 292, 290$ (M^+ , 4%), 213, 211 ($\text{M}^+ - \text{Br}$, 16), 212, 210 ($\text{M}^+ - \text{HBr}$, 36), 197, 195 (11), 171, 169 (6), 131 (100), 91 (56).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}^{79}\text{Br}_2$: Ber. 289.9306 Gef. 289.931 (MS)

6.3.5. Umsetzung von 74f mit PPh_3 /Dibromtetrachlorethan

1.13 g (5.30 mmol) 74f, 2.79 g (10.6 mmol) Triphenylphosphin und 7.40 ml (53 mmol) Triethylamin wurden in 24 ml 1,2-Dichlorethan vorgelegt und bei -30°C mit 3.18 g (12.2 mmol) 1,2-Dibromtetrachlorethan versetzt. Die sich sofort bildende hellbeige Suspension ließ man innerhalb von 2 h auf 0°C kommen. Der Feststoff wurde abfiltriert und die verbleibende Lösung mit Pentan versetzt. Nach nochmaliger Filtration und Abziehen des Lösungsmittels im Vak. verblieben 420 mg rotbraunes Rohöl. Durch eine Kurzwegdestillation wurden bei $70-75^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr 230 mg (16%) 5,5-Dibrom-6-prop-2-enylidenbicyclo-[2.1.1]hexan (81b) als hellgelbe Flüssigkeit erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.50 - 2.12$ (m; 4 H, 2- H_2 , 3- H_2), 3.25, 3.48 (2m; 2 H, 1-H, 4-H), 5.06 (m; 2 H, 3'- H_2),

6.06 (m; 2 H, 1'-H, 2'-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 24.29, 24.93 (2t; C-2, C-3), 60.28 (s; C-5), 60.55, 62.21 (2d; C-1, C-4), 116.40 (t; C-3'), 117.19 (d; C-1'), 133.00 (d; C-2'), 143.75 (s; C-6).

MS (70eV): m/e = 280, 278, 276 (M^+ , 7%), 198, 196 ($\text{M}^+ - \text{HBr}$, 33), 117 ($\text{M}^+ - \text{HBr}_2$, 100), 91 (47), 77 (39).

$\text{C}_9\text{H}_{10}^{81}\text{Br}^{79}\text{Br}$: Ber. 277.9129 Gef. 277.909 (MS)

6.3.6. Umsetzung von 74f mit NCS/Dimethylsulfid

3.28 g (24.5 mmol) NCS wurden in 200 ml Methylenchlorid gelöst. Bei 0°C tropfte man 1.96 ml (26.8 mmol) Dimethylsulfid zu. Nach sofortiger Bildung eines Niederschlags wurde der Ansatz auf -20°C gekühlt und 4.80 g (22.3 mmol) 74f in 5 ml Methylenchlorid wurden zugetropft. Innerhalb von 5 h ließ man die Suspension auf Raumtemp. kommen und arbeitete, nachdem sich der Niederschlag aufgelöst hatte, wäßrig auf. Nach Extraktion mit gesättigter NaCl-Lösung wurde die organische Phase über MgSO_4 getrocknet, nachfolgend das Lösungsmittel im Vak. entfernt und das Rohprodukt destilliert. Dabei wurden bei $75^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr 3.00 g (58%) eines 4:1-Gemisches aus 6-Brom-1-(3-chlorprop-1-enyl)tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan (82a) und 5-Brom-5-chlor-6-prop-2-enylidenbicyclo[2.1.1]hexan (76f) erhalten. Durch langsame Destillation bei $65^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr konnte 76f im Destillat angereichert werden. Im Rückstand verblieb nahezu reines 82a als hellgelbe Flüssigkeit.

82a:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.51 (m; 4 H, 3-H₂, 4-H₂), 2.56 (s; 2 H, 2-H, 5-H), 4.11 (d, J = 6 Hz, 3 H, 3'-H₂), 5.89 (mc; 2 H, 1'-H, 2'-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 23.90 (s; C-6), 25.90 (t; C-3, C-4), 28.47 (s; C-1), 44.92 (t; C-3'), 45.04 (d; C-2, C-5), 126.36 (d; C-1'), 128.00 (d; C-2').

MS (70eV): m/e = 236, 234, 232 (M^+ , 4%), 198, 196 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$,

41), 153 (M^+-Br , 11), 117 (M^+-BrCl , 100), 115 (57).

$C_9H_{10}^{79}Br^{35}Cl$: Ber. 231.9654 Gef. 231.967 (MS)

76f:

^1H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.30 - 2.07 (m; 4 H, 2- H_2 , 3- H_2), 3.27, 3.47 (2m; 2 H, 1-H, 4-H), 5.12 (mc; 2 H, 3'- H_2), 6.07 (mc; 2 H, 1'-H, 2'-H).

$^{13}C-NMR$ ($CDCl_3$): δ = 23.20, 23.87 (2t; C-2, C-3), 59.88, 61.55 (2d; C-1, C-4), 71.88 (s; C-5), 117.25 (t; C-3'), 117.40 (d; C-1'), 134.15 (d; C-2'), 144.20 (s; C-6).

MS (70eV): m/e = 236, 234, 232 (M^+ , 5%), 198, 196 (12), 153 (20), 117 (70), 106 (55), 91 (100).

$C_9H_{10}^{79}Br^{35}Cl$: Ber. 231.9654 Gef. 231.967 (MS)

6.4. Carben-Cyclisierung zu den Propellananen 56f und 79e-f

6.4.1. 8-(trans-Prop-1-enyl)tetracyclo[5.1.0.0^{1,6}.0^{2,7}]-octan (56f)

Zu 4.80 mmol MeI in 6 ml Ether wurden bei $-30^\circ C$ 1.14 g (4.36 mmol) 80a in 2 ml Ether zugetropft. Man ließ den Ansatz auf $0^\circ C$ kommen und hydrolysierte die hellgelbe Lösung nach 2 h mit 1 N Natronlauge. Nach Abpipettieren der wäßrigen Schicht, Trocknen der Etherlösung über $MgSO_4$ und Entfernen des Lösungsmittels im Vak. wurde das Produkt durch eine Kurzwegdestillation bei $60-70^\circ C/10^{-3}$ Torr von polymerem Material abgetrennt. Es wurden so 200 mg (31%) 56f als farblose Flüssigkeit erhalten.

^1H-NMR (C_6D_6): δ = 1.12, 1.74 (m; 6 H, 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2), 1.52 (d; 3 H, CH_3), 2.62 (m; 1 H, 6-H(anti)), 2.73 (d; 1 H, 8-H), 3.65 (m; 1 H, 2-H(syn)), 5.42 (mc; 2 H, 1'-H, 2'-H).

$^{13}C-NMR$ (C_6D_6): δ = 15.14 (s; C-1, C-7), 17.87 (q; CH_3),

19.38 (t; C-4), 20.51 (t; C-3, C-5), 51.99 (d; C-2(syn)), 83.42 (d; C-6(anti)), 85.51 (d; C-8), 122.97 (d; C-2'), 130.03 (d; C-1').

MS (70eV): m/e = 146 (M^+ , 100%), 131 (93), 117 (37), 105 (57), 91 (60), 87 (57).

$C_{11}H_{14}$: Ber. 146.1095 Gef. 146.108 (MS)

6.4.2. 7-(trans-Prop-1-enyl)tetracyclo[4.1.0.0.^{1,5.0^{2,6}]-heptan (79e)}

Zu 7.27 mmol MeLi in 5 ml Ether wurden bei $-35^{\circ}C$ 1.50 g (6.06 mmol) 76e in 2 ml Ether zugetropft. Man ließ die Mischung innerhalb von 3 h auf Raumtemp. kommen und hydrolysierte die nun trübe Lösung unter Eiskühlung mit 1 N Natronlauge. Die wäßrige Phase wurde unter Stickstoff abpipettiert und die hellgelbe etherische Lösung über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Abziehen des Ethers im Vak. lieferte die Destillation des gelben Rohöls bei $60^{\circ}C/10^{-3}$ Torr 0.450 g (56%) 79e als farbloses Öl, das bei $-18^{\circ}C$ unter Sauerstoffausschluß längere Zeit gelagert werden konnte.

1H -NMR (C_6D_6): δ = 1.48 (d, J = 5.5 Hz; 3 H, CH_3), 1.55 (s; 4 H, 3- H_2 , 4- H_2), 2.59 (m; 1 H, 5-H(anti)), 3.45 (m; 1 H, 2-H(syn)), 3.53 (d, J = 7 Hz; 1 H, 7-H), 5.34 (mc; 2 H, 1'-H, 2'-H).

^{13}C -NMR (C_6D_6): δ = 17.33 (s; C-1, C-6), 17.72 (q; CH_3), 23.69, 24.90 (2m; C-3, C-4), 78.78 (d; C-2(syn)), 82.93 (d; C-5(anti)), 88.87 (d; C-7), 125.40 (m; C-2'), 129.18 (m; C-1').

MS (70eV): m/e = 132 (M^+ , 82%), 117 (100), 105 (18), 91 (45), 84 (29), 55 (27).

$C_{10}H_{12}$: Ber. 132.0939 Gef. 132.092 (MS)

6.4.3. 7-Vinyiltetracyclo[4.1.0.0^{1,5}.0^{2,6}]heptan (79f)

a) aus 81b

Zu 4.70 mmol MeLi in 5 ml Ether wurden bei -20°C 1.20 g (4.32 mmol) 81b in 2 ml Ether getropft. Nach zweistündiger Reaktionszeit, in der man den Ansatz auf 0°C kommen ließ, wurde mit 1 N Natronlauge hydrolysiert, die wäßrige Schicht abpipettiert und die organische Lösung über MgSO₄ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vak. wurde das Produkt durch eine Kurzwegdestillation bei 50°C/10⁻³ Torr von polymerem Material abgetrennt. Es konnten auf diese Weise 0.210 g (41%) 79f als farblose Flüssigkeit erhalten werden.

b) aus 76f

In zur Umsetzung in a) analoger Weise konnte aus 76f das Propellan 79f in 39% isoliert werden.

c) aus 82a

6.48 mmol MeLi in 8 ml Ether wurden auf -20°C gekühlt und 1.32 g (5.90 mmol) 82a in 2 ml Ether zugetropft. Man ließ die Mischung auf 0°C kommen und hydrolysierte die hellgelbe Suspension nach zweistündiger Reaktionszeit. Nach üblicher Aufarbeitung konnten durch Kurzwegdestillation bei 50°C/10⁻³ Torr 0.320 g (46%) 79f isoliert werden.

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.49 (s; 4 H, 3-H₂, 4-H₂), 2.57 (d, J = 4 Hz; 1 H, 5-H(anti)), 3.40 (d, J = 4 Hz; 1 H, 2-H(syn)), 3.80 (d, J = 7 Hz; 1 H, 7-H), 4.84 - 5.56 (m; 3 H, 1'-H, 2'-H₂).

¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 17.42 (s; C-1, C-6), 23.63, 24.87 (m; C-3, C-4), 79.33 (d; C-2(syn)), 83.05 (d; C-5(anti)), 89.23 (d; C-7), 118.10 (m; C-2'), 132.00 (d; C-1').

MS (70eV): m/e = 118 (M⁺, 29%), 117 (31), 91 (23), 84 (100).

C₉H₁₀ : Ber. 118.0782 Gef. 118.077 (MS)

7. Syntheseversuch zum 8,8-Diphenylpentacyclo-
[5.1.0.0^{2,5}.0^{3,5}.0^{3,6}]octan (25)

7.1. 7,7-Diphenyl-anti-3-hydroxymethyltetracyclo-
[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan (86b)

25.2 mmol Buli in 5 ml Ether versetzte man unter Eiskühlung mit 5.60 g (22.9 mmol) 86a ⁷⁸), gelöst in 20 ml Ether. Nach 18-stündiger Reaktionszeit wurden der tiefroten Anionensuspension bei 10°C portionsweise 0.830 g (27.4 mmol) Paraformaldehyd zugesetzt und die nun gelbe Mischung weitere 4 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend Hydrolyse, Trocknen der etherischen Schicht über MgSO₄ und Abrotieren des Lösungsmittels lieferten 6.20 g eines rotbraunen Öls das, wie das ¹H-NMR-Spektrum zeigte, Produkt und Edukt im Verhältnis 3:1 enthielt. Zum Teil konnte das Edukt durch Kristallisation aus Ether rückisoliert werden. Eine vollständige Abtrennung gelang jedoch nur durch Destillation bis 140°C/10⁻³ Torr. Dabei verblieben 4.70 g eines glasartig erstarrenden, rotbraun gefärbten Rückstandes, in dem 86b durch polymeres Material verunreinigt war.

Sämtliche Versuche, das Produkt, das mit 67% anfiel, durch Kristallisation zu reinigen, scheiterten. Auch durch Destillation und Sublimation war keine Abtrennung von Polymerem möglich, da 86b der thermischen Belastung von 150°C bei 10⁻³ Torr nicht standhielt.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.12 (t, J = 3 Hz; 1 H, 4-H(syn)), 1.96 (s; 2 H, 1-H, 6-H), 2.15 (d, J = 3 Hz; 2 H, 2-H, 5-H), 3.97 (s; 2 H, CH₂OH), 7.06 (mc; 10 H, Aromaten-H).

¹³C NMR (CDCl₃): δ = 8.84 (d; C-4), 33.95 (d; C-1, C-6), 38.50 (d; C-2, C-5), 41.68 (s; C-3), 49.64 (s; C-7), 54.46 (t; CH₂OH), 126.68 (2C), 127.94 (2C), 128.03 (2C), 131.15 (4C) (4d; Aromaten-C), 141.90, 146.11 (2s; Aromaten-C).

MS (70eV): $m/e = 274$ (M^+ , 0.5%), 257 (2), 244 (100), 229 (24), 167 (57), 165 (71).

7.2. 7,7-Diphenyltetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]hept-3-yl-carbinyl-acetat (86c)

Eine Mischung aus 0.560 g (2.00 mmol) 86b, 2 ml Pyridin 1 ml Benzol und 0.200 g (2.05 mmol) Essigsäureanhydrid wurden 2 h auf 40°C erwärmt. Nach Ausschütteln mit Wasser und Trocknen der organischen Phase über $MgSO_4$ wurde überschüssiges Pyridin und Benzol im Hochvak. entfernt. Wie das 1H -NMR-Spektrum zeigte, hatte sich der Alkohol vollständig zum Acetat 86c umgesetzt. Das als braunrotes Öl anfallende Rohprodukt konnte aus den verschiedensten Lösungsmitteln nicht zur Kristallisation gebracht werden.

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.18$ (t; 1 H, 4-H(syn)), 2.00 (s; 5 H, 1-H, 6-H, O_2CCH_3), 2.22 (d; 2 H, 2-H, 5-H), 4.50 (s; 2 H, $CH_2CO_2^-$), 7.10 (mc; 10 H, Aromaten-H).

7.3. syn-4-Brom-7,7-diphenyl-anti-3-hydroxymethyltetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan (86d)

Zu 16.1 mmol BuLi in 10 ml Ether tropfte man unter Eiskühlung 2.00 g (7.30 mmol) 86b (leicht verunreinigt) in 5 ml Ether. Nach 18 h bei Raumtemp. wurden 1.70 g (8.03 mmol) Tosylbromid bei -10°C zugesetzt und die Komponenten weitere 4 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde mit 1 N Natronlauge hydrolysiert, die Etherlösung über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel im Vak. entfernt. Zurück blieben 2.50 g eines tiefroten Öls, indem wie das 1H -NMR-Spektrum zeigte, 86d durch polymere Anteile stark verunreinigt war. Kristallisationsversuche aus Pentan, Pentan/Ether, *n*-Hexan, Benzol, Chloroform etc. waren nicht erfolgreich, so daß das Produkt nicht in reiner Form isoliert werden konnte.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.07$ (m; 2 H, 1-H, 6-H), 2.53 (s; 2 H, 2-H, 5-H), 4.12 (s; 2 H, CH_2OH), 7.10 (mc; 10 H, Aromaten-H).

8. Thermolysen substituierter [1.1.1]Propellane

8.1. Thermolyse von 56a

Man destillierte 400 mg (3.33 mmol) 56a bei $25^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr durch ein 1 m langes gewendeltes Quarzrohr, das im elektrischen Ofen auf 340°C geheizt wurde. In der auf -78°C gekühlten Vorlage kondensierte ein 1:3-Gemisch aus 56a und 6-(1-Prop-1-enyliden)bicyclo[3.1.0]hexan (92b). Bei einer Thermolysetemperatur von 360°C wurde ausschließlich 92b als gelbe Flüssigkeit isoliert. Aus dem doppelten Liniensatz im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum war zu entnehmen, daß die syn- und anti-Diastereomeren von 92b im Verhältnis 1:1 gebildet wurden.

Die nochmalige Thermolyse des Allens 92b bei 400°C führte neben einem ca. 50proz. Anteil an nicht isomerisiertem Allen zu mehreren nicht identifizierbaren olefinischen Produkten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.37 - 1.95$ (m; 6 H, 2- H_2 , 3- H_2 , 4- H_2), 1.67 (d, $J = 6$ Hz; 3 H, CH_3), 2.04 (enges m; 2 H, 1-H, 5-H), 5.11 (mc; 1 H, 8-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 15.11, 15.30$ (2q; CH_3), 21.08 (t; C-3), 25.81, 26.02 (2d; C-1, C-5), 29.29, 29.35 (2t; C-2, C-4), 83.35 (s; C-6), 86.93, 87.14 (2d; C-8), 191.43, 191.58 (2s; C-7).

MS (70eV): $m/e = 120$ (M^+ , 50%), 105 (100), 91 (56), 79 (55), 77 (60).

C_9H_{12} : Ber. 120.0939 Gef. 120.094 (MS)

8.2. Thermolyse von 56d

400 mg (2.19 mmol) 56d wurden bei $80-90^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr durch ein auf 400°C beheiztes Quarzrohr destilliert. In der auf -78°C gekühlten Vorlage konnten 81 mg (20%) 3-(1-Cyclopent-1-enyl)inden (94) als grünes Öl erhalten werden. Der im Destillationskolben verbleibende braune Rückstand erwies sich als polymeres Zersetzungsprodukt.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.95$ (m; 2 H, $4'-\text{H}_2$), 2.41 (m; 2 H, $3'-\text{H}_2$), 2.75 (m; 2 H, $5'-\text{H}_2$), 3.31 (m; 2 H, $1-\text{H}_2$), $5.63 - 6.06$ (m; 2 H, $2-\text{H}$, $2'-\text{H}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 23.96$ (t; C- $4'$), 28.80 (t; C- $3'$), 31.53 (t; C- $5'$), 42.07 (t; C-1), 118.40 (d; C- $2'$), 123.25 , 124.25 , 124.43 , 126.24 (4d; Aromaten-C), 132.60 (d; C-2), 137.75 , 140.21 , 142.54 , 147.35 (4s; C-3, C-8, C-9, C- $1'$).

MS (70eV): $m/e = 182$ (M^+ , 100%), 167 (62), 141 (34), 128 (26), 86 (66), 84 (95).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}$: Ber. 182.10955 Gef. 182.107 (MS)

8.3. Thermolyse von 79c

400 mg (1.64 mmol) 79c wurden bei $120-150^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr durch ein 400°C heißes Glasrohr destilliert. In der auf -78°C gekühlten Vorlage wurden 80 mg (20%) 6-(Diphenylmethylen)bicyclo[3.1.0]hex-1-en (95b) als gelbes Öl erhalten. Im Rückstand verblieb polymeres Material.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.83$ (m mit $J_{4-5} = 6$ Hz; 2 H, $4-\text{H}_2$), 2.47 (m mit $J_{3-2} = 4$ Hz; 2 H, $3-\text{H}_2$), 2.73 (t, $J = 6$ Hz; 1 H, $5-\text{H}$), 6.85 (t, $J = 4$ Hz; 1 H, $2-\text{H}$), 7.24 (mc; 10 H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 24.02$ (t; C-4), 24.53 (d; C-5), 26.32 (t; C-3), 119.00 (d; C-2), 127.15 , 127.24 , 128.30 (4C), 128.64 (2C), 128.70 (2C) (5d; Aromaten-C), 134.36 , 134.82 , 135.12 , 140.30 , 143.18 (5s; C-1, C-6, C-7, 2 Aromaten-C).

MS (70eV): $m/e = 246$ ($M^+ + 2$, 1.5%), 244 (M^+ , 1), 242 (1.5), 121 (6), 119 (8), 84 (100), 59 (13).

$C_{19}H_{16}$: Ber. 244.12520 Gef. 244.123 (MS)

8.4. Thermolyse von 79e

280 mg (2.12 mmol) 79e wurden in einem 400°C heißem Glasrohr thermolysiert. Das in der auf -78°C gekühlten Vorlage erhaltene Produkt wies zunächst eine hellgelbe Farbe auf, verfärbte sich jedoch beim Auftauen auf Raumtemp. tiefrot. Eine Probe in $CDCl_3$ zersetzte sich spontan unter Schwarzfärbung. Das 1H -NMR-Spektrum einer Lösung in C_6D_6 wies breite Signalberge im aliphatischen und olefinischen Bereich auf, die auf polymeres Material schließen lassen.

8.5. Thermolyse von 56f

250 mg (1.71 mmol) 56f wurden bei $45^\circ C / 10^{-3}$ Torr durch ein auf 400°C beheiztes Quarzrohr destilliert. Das bei -78°C hellgelbe Produkt verfärbte sich bei Raumtemp. rot und zeigte im 1H -NMR-Spektrum (C_6D_6) undefinierbare Signale, die auf eine Zersetzung hindeuteten.

9. Elektrophile Addition an [1.1.1]Propellanen

9.1. Umsetzungen mit Eisessig

9.1.1. exo-7-Acetoxy-8-methylbicyclo[4.2.0]oct-1-en (68g)

Auf 2.0 ml Eisessig wurden in einem auf -78°C gekühlten

Schlenkkolben 540 mg (4.50 mmol) 56a aufkondensiert. Man ließ den Ansatz auf Raumtemp. kommen und rührte weitere 60 min. Die nun hellgelbe Lösung wurde mit 10 ml Pentan verdünnt und die überschüssige Säure durch Ausschütteln mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung entfernt. Nach Trocknen der organischen Phase über MgSO_4 konnten durch eine Kurzwegdestillation bei $30^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr 280 mg (35%) 68g als wohlriechendes Öl isoliert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.16$ (d, $J = 6$ Hz, 3 H, 8-CH_3), 1.01 - 2.07 (breites m; 6 H, 3-H_2 , 4-H_2 , 5-H_2), 2.01 (s; 3 H, CH_3CO_2 -), 2.64, 3.03 (2m; 2 H, 6-H, 8-H), 4.03 (t, $J = 6$ Hz; 1 H, 7-H), 5.37 (m; 1 H, 2-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 15.21$ (q; 8-CH_3), 20.93 (q; CH_3CO_2 -), 21.60, 24.90, 26.53 (3t; C-3, C-4, C-5), 47.55, 47.71 (2d; C-6, C-8), 78.45 (d; C-7), 115.31 (d; C-2), 137.78 (s; C-1), 170.62 (s; C=O).

MS (70eV): $m/e = 180$ (M^+ , 10%), 152 (12), 138 (16), 120 (19), 109 (56), 79 (38), 67 (25), 43 (100).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$: Ber. 180.11503 Gef. 180.115 (MS)

9.1.2. exo-7-Acetoxy-8-phenylbicyclo[4.2.0]oct-1-en (68h)

Zu 2.0 ml Eisessig tropfte man bei -78°C 420 mg (2.30 mmol) 56d und ließ die Lösung unter Erwärmen auf Raumtemp. 1 h rühren. Nach Verdünnen mit 10 ml Pentan und Ausschütteln mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung wurde das Rohprodukt einer Kurzwegdestillation unterzogen, bei der bei $110^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr 178 mg (32%) 68h als farbloses Öl erhalten wurden. Bei -18°C konnte 68h zur Kristallisation gebracht werden; der Schmelzpunkt lag bei ca. 20°C .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.04$ - 2.12 (breites m; 6 H, 3-H_2 , 4-H_2 , 5-H_2), 2.01 (s; 3 H, CH_3), 2.40 (m; 1 H, 6-H), 4.20 (m; 1 H, 8-H), 4.59 (t, $J = 6$ Hz; 1 H, 7-H), 5.35 (enges m; 1 H, 2-H), 7.17 (s; 5 H, Aromaten-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 20.87 (q; CH_3), 21.38, 24.87, 26.29 (3t; C-3, C-4, C-5), 47.58 (d; C-6), 56.97 (d; C-8), 76.96 (d; C-7), 117.10 (d; C-2), 126.46, 127.55 (2C), 128.33 (2C) (3t; Aromaten-C), 136.00 (s; Aromaten-C), 138.54 (s; C-1), 170.28 (s; C=O).

MS (70eV): m/e = 242 (M^+ , 3%), 182 (82), 171 (35), 154 (17), 141 (24), 119 (27), 105 (28), 91 (100).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2$: Ber. 242.13068 Gef. 242.123 (MS)

9.1.3. Umsetzung von 79c mit Eisessig

Zu 2.0 ml Eisessig gab man bei -78°C 340 mg (1.39 mmol) 79c und ließ die Mischung auf Raumtemp. kommen. Nach einstündigem Rühren wurde die hellgelbe Lösung mit Pentan verdünnt und überschüssige Säure mit NaHCO_3 -Lösung entfernt. Da Kristallisationsversuche aus Pentan bzw. Ether nicht erfolgreich waren, wurde das Rohprodukt einer Kurzwegdestillation unterzogen. Hierbei wurden bei $145\text{--}150^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr ein 1:1-Gemisch von 380 mg (85%) exo-6-Acetoxy-7-diphenylbicyclo[3.2.0]hept-1-en (116) und endo-5-Acetoxy-6-(diphenylmethylen)bicyclo[2.1.1]hexan (117) als farbloses Öl erhalten.

116:

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.92 (s; 3 H, CH_3), 2.03 (m; 4 H, 3- H_2 , 4- H_2), 2.17 (m; 1 H, 5-H), 5.19 (d, J = 6 Hz; 1 H, 6-H), 5.66 (enges m; 1 H, 2-H), 7.15 (m; 10 H, Aromaten-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 20.99 (q; CH_3), 33.62, 36.80 (2t; C-3, C-4), 54.64 (d; C-5), 66.91 (s; C-7), 78.18 (d; C-6), 125.15 (d; C-2), 126.55, 126.76, 127.24, 127.97, 128.15, 128.36 (6d; Aromaten-C), 140.39 (s; C-1), 145.11, 146.17 (2s; Aromaten-C), 170.62 (s; C=O).

117:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.78 (s; 4 H, 2- H_2 , 3- H_2), 1.92 (s; 3 H, CH_3), 3.21 (m; 2 H, 1-H, 4-H), 4.50 (t, J = 3 Hz; 1 H, 5-H(exo)), 7.15 (m; 10 H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 20.81 (q; CH_3), 22.11 (t; C-2, C-3), 48.61 (d; C-1, C-4), 66.91 (d; C-5), 126.15 (2C), 127.97 (4C), 129.06 (4C) (3d; Aromaten-C), 128.15, 138.60 (2s; C-6, C-7), 140.60 (2C) (s; Aromaten-C), 170.41 (s; C=O).

116/117-Gemisch:

MS (70eV): m/e = 304 (M^+ , 2%), 259 (9), 258 (8), 244 (100), 167 (40), 155 (28), 129 (25), 105 (28), 91 (60).

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_2$: Ber. 304.14633 Gef. 304.146 (MS)

9.2. exo-7-Methoxy-8-methylbicyclo[4.2.0]oct-1-en (68f)

470 mg (3.91 mmol) 56a wurden in 5 ml Methanol bei -78°C mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 14 h bei Raumtemp. wurde die Lösung mit 10 ml Ether verdünnt und zum Entfernen der Säure mit NaHCO_3 -Lösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vak. entfernt. Eine Kurzwegdestillation bei $40^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr erbrachte 380 mg (63%) 68f als farblose fruchtig riechende Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.16 (d, J = 5.5 Hz; 3 H, 8- CH_3), 1.42 - 2.14 (m; 6 H, 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2), 2.90 (m; 1 H, 6-H), 3.26 (s; 3 H, OCH_3), 3.13 - 3.30 (m; 2 H, 7-H, 8-H), 5.35 (enges m; 1 H, 2-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 15.75 (q; 8- CH_3), 21.78, 24.90, 27.14 (3t; C-3, C-4, C-5), 47.31, 47.58 (2d; C-6, C-8), 52.28 (q; OCH_3), 86.27 (d; C-7), 114.46 (d; C-2), 138.15 (s; C-1).

MS (70eV): m/e = 152 (M^+ , 15%), 137 (33), 120 (87), 105 (85), 91 (95), 79 (100).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$: Ber. 152.12011 Gef. 152.120 (MS)

10. Addition freier Radikale

10.1. Umsetzung von 56a mit Thiophenol

Eine Mischung aus 490 mg (4.08 mmol) 56a in 10 ml Ether und 540 mg (4.90 mmol) Thiophenol wurden bei Raumtemp. 15 h gerührt. Zur Abtrennung von überschüssigem Thiol wurde der Ansatz mit 2 N Natonlauge ausgeschüttelt, die organische Phase über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vak. entfernt. Eine Kurzwegdestillation des Rohprodukts erbrachte bei $100\text{--}110^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr 790 mg (84%) 8-Methyl-1-phenylthiotricyclo[4.2.0.0^{2,7}]octan (132a) als farblose Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.01 (d, J = 6 Hz, 3 H, CH_3), 1.41 - 1.75 (m; 6 H, 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2), 1.94 (q, J = 6 Hz; 1 H, 8-H), 2.11, 2.93 (2m; 2 H, 2-H, 6-H), 2.50 (s; 1 H, 7-H), 7.10 - 7.43 (m; 5 H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.84 (q; CH_3), 19.08 (t, C-4), 20.63, 20.87 (2t; C-3, C-5), 35.47 (d; C-7), 51.76 (s; C-1), 54.34, 54.58 (2d; C-2, C-6), 58.49 (d; C-8), 127.12, 127.52 (2C) (2d; Aromaten-C), 133.21 (s; Aromaten-C), 134.03 (2C) (d; Aromaten-C).

MS (70eV): m/e = 230 (M^+ , 85%), 153 (31), 121 (100), 105 (65), 93 (60), 91 (70), 79 (92).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{S}$: Ber. 230.11292 Gef. 230.111 (MS)

10.2. Umsetzung von 56a mit Tosylbromid

690 mg (5.74 mmol) 56a wurden in 10 ml Ether bei 0°C mit 1.35 g (5.74 mmol) Tosylbromid versetzt und anschließend 2 h auf 40°C erwärmt. Nach Ausschütteln mit 2 N Natronlauge, Trocknen der etherischen Schicht über MgSO_4 und Entfernen des Lösungsmittels im Vak. verblieb ein farbloses kristallines Rohprodukt, das aus Ether umkristallisiert

wurde. Man erhielt 1.26 g (62%) 1-Brom-8-methyl-7-p-to-luolsulfonylbicyclo[4.2.0.0^{2,7}]octan (132b) mit Schmelzpunkt 129-131°C.

132b erwies sich als temperaturempfindlich und lagerte beim Versuch der destillativen Reinigung in ein olefinisches Produkt um, dessen Konstitution jedoch nicht näher untersucht wurde.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.02 (d, J = 6 Hz, 3 H, 8-CH₃), 1.55 - 2.06 (m; 6 H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 2.34 (q, J = 6 Hz; 1 H, 8-H), 2.41 (s; 3 H, Tosyl-CH₃), 2.52, 3.41 (2m; 2 H, 2-H, 6-H), 7.45 (AA'BB'-System; 4 H, Aromaten-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 6.27 (q; 8-CH₃), 16.08 (t; C-4), 18.87, 18.99 (2t; C-3, C-5), 21.66 (q; Tosyl-CH₃), 47.40, 56.43 (2s; C-1, C-7), 60.43, 61.12 (2d; C-6, C-2), 65.36 (d; C-8), 127.97, 129.91 (2d; Aromaten-C); 135.54, 144.93 (2s; Aromaten-C).

MS (20eV): m/e = 354 (M⁺, 0.5%), 275 (18), 155 (56), 107 (27), 91 (100).

C₁₆H₂₉SO₂ (M⁺-Br): Ber. 275.11058 Gef. 275.109 (MS)

10.3. Umsetzung von 56a mit CCl₄ und CHCl₃

10.3.1. Reaktion mit CCl₄

Eine Lösung aus 630 mg (5.24 mmol) 56a in 4 ml CCl₄ wurde 24 h bei 50°C gerührt. Die destillative Aufarbeitung lieferte bei 75-80°C/10⁻³ Torr 520 mg (83%) einer 2:1-Mischung aus 2/E-7,7'-Bis(8-methylbicyclo[4.2.0]oct-1-enyliden) (134a/134b) und syn/anti-6,6'-Bis(7-ethylenbicyclo[3.1.1]hept-6-yliden) (135/136)

134a/134b:

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.16, 1.19 (2d, J = 6 Hz, 6 H, 2 CH₃),

0.95 - 1.76 (m; 12 H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 3.00 - 3.43 (m; 4 H, 6-H, 8-H, 6'-H, 8'-H), 5.23 (enges m; 2 H, 2-H, 2'-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 15.60, 17.02 (2q; 2 CH₃), 21.81, 21.87, 24.93, 25.02 (4t; C-3, C-4, C-5, C-3', C-4', C-5'), 46.67, 46.83 (2d; C-6, C-8, C-6', C-8'), 111.31, 111.55 (2d; C-2, C-2'), 144.42, 144.57 (2s; C-1, C-7, C-1', C-7').

135/136:

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.55 (d, J = 6 Hz; 6 H, 2 CH₃), 1.55 - 2.20 (m; 12 H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂, 2'-H₂, 3'-H₂, 4'-H₂), 3.44 - 3.83 (m; 4 H, 1-H, 5-H, 1'-H, 5'-H), 4.99 (q, J = 6 Hz; 2 H, 8-H, 8'-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.69 (q; 2 CH₃), 17.93, 18.02 (2t; C-3, C-3'), 34.48, 34.50, 35.37, 35.68, 37.77 (5t; C-2, C-4, C-2', C-4'), 46.37, 47.46, 47.83, 48.13, 49.28, 49.95, 50.25, 50.61 (8d; C-1, C-5, C-1', C-5'), 106.53 (d; C-8, C-8'), 144.42, 144.57 (2s; C-6, C-7, C-6', C-7').

134a/134b/135/136-Gemisch:

MS (70eV): m/e = 240 (M⁺, 18%), 225 (18), 211 (15), 183 (19), 169 (20), 155 (25), 131 (30), 105 (75), 91 (100).

C₁₈H₂₄ : Ber. 240.18781 Gef. 240.187 (MS)

10.3.2. Reaktion mit CHCl₃

Die Umsetzung von 520 mg (4.33 mmol) 56a mit CHCl₃ erbrachte wie unter 10.3.1. nach 26-stündiger Reaktion bei 50°C und destillativer Aufarbeitung 410 mg (78%) einer 2:1-Mischung aus 134a/134b und 135/136.

10.4. Umsetzung von 56a mit Acetaldehyd und Benzaldehyd

10.4.1. Reaktion mit Acetaldehyd

Bei Umsetzung von 580 mg (4.80 mmol) 56a mit 3 ml frisch destilliertem Acetaldehyd und 50 mg Azoisobutyronitril wurde nach 20-minütiger Reaktionszeit die Bildung eines feinkristallinen Niederschlags beobachtet. Nachdem überschüssiger Aldehyd destillativ entfernt wurde und das Produkt durch Kristallisation in Pentan nur in spärlichen Mengen anfiel, erfolgte die destillative Reinigung der Rohmaterials, die bei $75^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr eine 3:2-Mischung aus 134a/134b und 135/136 erbrachte, das als öliges Material anfiel.

10.4.2. Reaktion mit Benzaldehyd

Man erhitzte eine Lösung aus 660 mg (5.50 mmol) 56a, 5 ml Benzaldehyd und 50 mg Dibenzoylperoxid 1 h auf 60°C . Nach destillativer Aufarbeitung wurde abermals eine 3:2-Mischung aus 134a/134b und 135/136 in 80% Ausbeute isoliert.

10.5. Umsetzung von 56d und 79c mit CCl_4 und CHCl_3

10.5.1. 1-Chlor-8-phenyl-7-trichlormethyltricyclo- [4.2.0.0^{2,7}]octan (132g)

Eine Lösung aus 466 mg (2.55 mmol) 56d in 3 ml CCl_4 wurde 48 h bei Raumtemp. gerührt. Die destillative Aufarbeitung lieferte bei $100-105^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr 575 mg (67%) 132g, das in Ether zur Kristallisation gebracht wurde und als farbloser Feststoff mit Schmp. $105-107^{\circ}\text{C}$ anfiel.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.47 - 2.15$ (m; 6 H, 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2),

2.84, 3.62 (2m; 2 H, 2-H, 6-H), 3.67 (s; 1 H, 8-H),
7.20 (m; 5 H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 14.66$ (t; C-4), 17.87, 18.05 (2t;
C-3, C-5), 53.73, 54.52 (2s; C-1, C-7), 58.49, 62.03
(2d; C-2, C-6), 68.94 (d; C-8), 95.83 (s; CCl_3), 127.15,
127.16 (2C), 130.39 (2C) (3d; Aromaten-C), 132.88 (s;
Aromaten-C).

MS (70eV): m/e = 338, 336, 334 (M^+ , 26%), 301, 299 (21),
265, 263 (35), 229, 227 (17), 183 (71), 142 (86), 115
(62), 91 (100).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{Cl}_4$ (336.09) Ber. C 53.61 H 4.20

Gef. C 54.27 H 4.24

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}^{35}\text{Cl}_4$ Ber. 333.98497 Gef. 333.984 (MS)

10.5.2. 1-Chlor-7,7-diphenyl-6-trichlormethyltricyclo- [3.2.0.0^{2,6}]heptan (142a)

Die Umsetzung von 250 mg (1.00 mmol) 79c in 2 ml CCl_4
erbrachte nach 48-stündiger Reaktionszeit bei Raumtemp.
315 mg (79%) 142a, das aus Ether als farbloser kristal-
liner Feststoff mit Schmp. 123-126⁰C isoliert wurde.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.06$ (m; 4 H, 3-H₂, 4-H₂), 3.59 (s;
2 H, 2-H, 5-H), 7.32 (mc; 10 H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 23.78$ (t; C-3, C-4), 58.88, 61.06
(2s; C-1, C-6), 67.79 (d; C-2, C-5), 77.81 (s; C-7),
96.23 (s; CCl_3), 126.70 (2C), 127.42 (4C), 130.15 (4C)
(3d; Aromaten-C), 140.36 (2C) (s; Aromaten-C).

MS (20eV): m/e = 398, 396 (M^+ , 1%), 363, 361 (1), 294
(10), 259 (31), 244 (100), 182 (33), 167 (50), 105 (75).

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Cl}_4$ (398.16) Ber. C 60.33 H 4.05

Gef. C 61.27 H 4.19

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}^{35}\text{Cl}_4$ Ber. 396.00062 Gef. 395.999 (MS)

10.5.3. 8-Phenyl-1-trichlormethyltricyclo[4.2.0.0^{2,7}]-
octan (142b)

470 mg (2.58 mmol) 56d wurden in 2 ml CHCl_3 36 h bei 30°C gerührt. Die destillative Aufarbeitung erbrachte bei $80-90^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr 300 mg (39%) 142b als farbloses Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.27 - 2.12$ (m; 6 H, 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2), 2.60, 3.23 (2m; 2 H, 2-H, 6-H), 2.90 (s; 1 H, 7-H), 3.35 (s; 1 H, 8-H), 7.17 (m; 5 H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 17.63$ (t; C-4), 19.48, 19.90 (2t; C-3, C-5), 30.41 (d; C-7), 53.73, 54.91 (2d; C-2, C-6), 57.97 (s; C-1), 61.85 (d; C-8), 97.53 (s; CCl_3), 126.49, 127.49 (2C), 130.33 (2C) (3d; Aromaten-C), 135.91 (s; Aromaten-C).

MS (70eV): $m/e = 302, 300$ (M^+ , 1%), 265 (20), 229 (23), 183 (95), 180 (97), 141 (48), 91 (100).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}^{35}\text{Cl}_2$ (M^+-Cl): Ber. 265.05509 Gef. 265.056 (MS)

11. Halogenierung von 56a

11.1. Umsetzung von 56a mit Iod

Zu einer Lösung aus 450 mg (3.75 mmol) 56a in 3 ml Benzol tropfte man unter Eiskühlung 0.95 g (3.75 mmol) Iod in 6 ml Benzol bis eine bleibende Gelbfärbung erreicht war. Überschüssiges Iod wurde durch Ausschütteln mit wäßriger $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung entfernt. Nach Trocknen der organischen Phase über MgSO_4 und Entfernen des Lösungsmittels im Vak. verblieben 1.04 g (74%) 7,7-Diod-8-methylbicyclo[4.2.0]oct-1-en (68j) als klare Flüssigkeit, die sich unter Lichteinfluß rasch gelb verfärbte und schließlich durch Iod-Abspaltung schwarz wurde. Eine Destillation bis 85°C bei 10^{-3} Torr bewirkte die Zer-

setzung des Produkts. 68j fiel jedoch im Rohmaterial in der für spektroskopische Untersuchungen nötigen Reinheit an.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.01$ (d, $J = 6$ Hz, 3 H, CH_3), 1.00 - 2.10 (m; 6 H, 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2), 3.48 (mc; 2 H, 6-H, 8-H), 5.38 (m; 1 H, 2-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 14.45$ (s; C-7), 18.32 (q; CH_3), 20.14, 24.63, 30.02 (3t; C-3, C-4, C-5), 62.82, 63.64 (2d; C-6, C-8), 115.61 (d; C-2), 140.09 (s; C-1).

MS (20eV): $m/e = 374$ (M^+ , 1%), 247 ($\text{M}^+ - \text{I}$, 75), 200 (10), 137 (50), 120 (75), 105 (67), 91 (100).

11.2. Umsetzung von 56a mit Brom

Zu 550 mg (4.57 mmol) 56a in 5 ml Benzol wurden unter Eiskühlung 0.730 g (4.57 mmol) Brom in 2 ml Benzol getropft. In exothermer Reaktion entfärbte sich die Bromlösung zunächst spontan. Nachdem eine bleibende Gelbfärbung erreicht war, wurde das Lösungsmittel im Vak. entfernt. Die Kurzwegdestillation des verbleibenden Rohmaterials lieferte bei $45\text{-}50^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr 538 mg (42%) 7,7-Dibrom-8-methylbicyclo[4.2.0]oct-1-en (68i) als farblose Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.19$ (d, $J = 6$ Hz; 3 H, CH_3), 1.39 - 2.12 (m; 6 H, 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2), 3.69 (mc; 2 H, 6-H, 8-H), 5.40 (enges m; 1 H, 2-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 14.05$ (q; CH_3), 20.35, 24.56, 25.11 (3t; C-3, C-4, C-5), 60.76, 61.40 (2d; C-6, C-8), 69.27 (s; C-7), 116.52 (d; C-2), 137.72 (s; C-1).

MS (70eV): $m/e = 282$, 280, 278 (M^+ , 6%), 199 ($\text{M}^+ - \text{Br}$, 44), 133 (21), 119 (67), 91 (100).

$\text{C}_9\text{H}_{12}^{81}\text{Br}^{79}\text{Br}$: Ber. 279.92859 Gef. 279.9299 (MS)

12. Reduktion von [1.1.1]Propellanen

12.1. Reduktion von 79e mit LiAlH_4

577 mg (4.36 mmol) 79e wurden in 5 ml Ether mit 198 mg (5.24 mmol) LiAlH_4 versetzt. Die Suspension wurde bei Raumtemp. 6 h gerührt und anschließend mit wenig Wasser unter Eiskühlung hydrolysiert. Nach Abfiltrieren der Aluminiumsalze und Trocknen der Etherlösung über MgSO_4 wurden bei einer Kurzwegdestillation zwei Fraktionen erhalten. Bei $30^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr isolierte man 190 mg (32%) 7-(Prop-1-enyl)tricyclo[3.2.0.0^{2,6}]heptan (142b). Die zweite Fraktion lieferte bei $40^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr 66 mg (10%) 1-Hydroxy-7-(prop-1-enyl)tricyclo[3.2.0.0^{2,6}]heptan (142d) als farblose Flüssigkeit.

142b:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.66 (s; 4 H, 3- H_2 , 4- H_2), 1.71 (d; 3 H, CH_3), 2.20 (s; 2 H, 1-H, 6-H), 2.56 (d; 1 H, 7-H), 2.75, 3.27 (2m; 2 H, 2-H, 5-H), 5.63 (m; 2 H, 8-H, 9-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 17.96 (q; CH_3), 23.77, 25.44 (2t; C-3, C-4), 42.92 (mc; C-1, C-6), 52.49, 59.67, 60.00 (3d; C-2, C-5, C-7), 127.97 (m; C-9), 128.12 (m; C-8).

MS (70eV): m/e = 134 (M^+ , 15%), 119 (66), 105 (73), 91 (100), 79 (53).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$: Ber. 134.10955 Gef. 134.109 (MS)

142d:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.66 (s; 4 H, 3- H_2 , 4- H_2), 1.73 (d; 3 H, CH_3), 2.04 (s; 1 H, 6-H), 2.40 (s; 1 H, OH), 2.44 (d; 1 H, 7-H), 3.05 (m; 2 H, 2-H, 5-H), 5.65 (m; 2 H, 8-H, 9-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 18.11 (q; CH_3), 26.26, 27.90 (2t; C-3, C-4), 30.35 (d; C-6), 59.06, 60.21 (2d; C-2, C-5), 61.97 (d; C-7), 70.48 (s; C-1), 125.88 (m; C-9), 131.12 (m; C-8).

MS (70eV): m/e = 150 (M^+ , 1%), 135 (17), 133 (55), 117 (46), 91 (100).

12.2. Reduktion von 56f mit $LiAlH_4$

Eine Suspension aus 465 mg (3.18 mmol) 56f und 145 mg (3.81 mmol) $LiAlH_4$ in 5 ml Ether wurde 14 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend erfolgte die Hydrolyse unter Eiskühlung mit entgastem Wasser. Nach Abfiltrieren der festen Bestandteile wurde das Rohprodukt einer Kurzwegdestillation unterzogen, bei der bei $45-50^\circ C/10^{-3}$ Torr 165 mg (35%) 8-(Prop-1-enyl)tricyclo[4.2.0.0^{2,7}]octan (132h) als farblose Flüssigkeit überdestillierten.

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.46 - 1.79 (m; 6 H, 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2), 1.70 (d, J = 5 Hz; 3 H, CH_3), 2.23 (mc; 2 H, 2-H, 6-H), 2.27 (s; 2 H, 1-H, 7-H), 3.02 (m; 1 H, 8-H), 5.60 (m; 2 H, 9-H, 10-H).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 18.08 (q; CH_3), 19.75 (t; C-4), 23.20 (t; C-3, C-5), 40.53 (mc; C-1, C-7), 53.31, 54.85 (2d; C-2, C-6), 57.34 (d; C-8), 127.00 (m; C-10), 128.24 (m; C-9).

MS (70eV): m/e = 148 (M^+ , 10%), 147 (21), 133 (40), 119 (47), 105 (72), 91 (100).

$C_{11}H_{16}$: Ber. 148.1252 Gef. 148.124 (MS)

12.3. Reduktion von 56d mit $LiAlH_4$

440 mg (2.41 mmol) 56d in 4 ml Ether wurden mit 110 mg (2.89 mmol) $LiAlH_4$ versetzt. Die Suspension wurde 8 h bei Raumtemp. gerührt und dann unter Eiskühlung mit wenig entgastem Wasser hydrolysiert. Die ausfallenden Aluminiumsalze wurden abfiltriert und die etherische Lösung über $MgSO_4$ getrocknet. Eine Kurzwegdestillation lieferte

bei $65^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr 253 mg (57%) 8-Phenyltricyclo-
[4.2.0.0^{2,7}]octan (132o) als farbloses Öl.

¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 1.43 - 1.80$ (m; 6 H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂),
2.37, 2.60 (2m; 2 H, 2-H, 6-H), 2.65 (s; 2 H, 1-H, 7-H),
3.05 (s; 1 H, 8-H), 7.18 (s; 5 H, Aromaten-H).

¹³C-NMR (CDCl_3): $\delta = 19.63$ (t; C-4), 23.11, 23.17 (2t;
C-3, C-5), 39.47 (m; C-1, C-7), 53.40, 54.43 (2d; C-1,
C-6), 57.64 (d; C-8), 125.55, 127.79 (2C), 128.43 (2C)
(3d; Aromaten-C), 140.39 (s; Aromaten-C).

MS (70eV): $m/e = 184$ (M^+ , 27%), 169 (23), 155 (42), 141
(100), 128 (38), 115 (23), 91 (77).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}$ (184.28) Ber. C 91.25 H 8.75

Gef. C 90.37 H 8.45

Ber. 184.12520 Gef. 184.127 (MS)

12.4. Reduktion von 79c mit LiAlH_4

Zu einer Lösung aus 350 mg (1.40 mmol) 79c in 5 ml Ether
wurden 65 mg (1.70 mmol) LiAlH_4 gegeben und die Suspen-
sion bei Raumtemp. 14 h gerührt. Nach Hydrolyse mit ent-
gastem Wasser, Abfiltrieren von Aluminiumhydroxid und
Trocknen der Etherphase über MgSO_4 ergab die Destillation
des Rohöls bei $105-110^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr 145 mg (42%) 7,7-Di-
phenyltricyclo[3.2.0.0^{2,6}]heptan (142c), das als farbloses
zähes Öl anfiel und dessen Kristallisation gehemmt war.

¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 1.68$ (s; 4 H, 3-H₂, 4-H₂), 2.73 (s;
2 H, 2-H, 5-H), 2.97 (s; 2 H, 1-H, 6-H), 7.12 (m; 10 H,
Aromaten-H).

¹³C-NMR (CDCl_3): $\delta = 27.02$ (t; C-3, C-4), 45.13 (m; C-6,
C-1), 57.73 (d; C-2, C-5), 62.70 (s; C-7), 125.37 (2C),
127.06 (4C), 127.97 (4C) (3d; Aromaten-C), 146.20 (2C)
(s; Aromaten-C).

MS (70eV): $m/e = 246$ (M^+ , 92%), 218 (31), 182 (54), 155
(62), 105 (100).

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}$: Ber. 246.14085 Gef. 246.142 (MS)

12.5. 56d mit Lithium in Ethylendiamin

15 ml Ethylendiamin wurden mit 160 mg (23 mmol) Lithium versetzt. Zu der alsbald blauen Lösung tropfte man 421 mg (2.31 mmol) 56d in 3 ml Ether. Nach einstündiger Reaktion wurde die nun milchige Suspension durch Zugabe von 20 ml Wasser unter Eiskühlung langsam hydrolysiert und mit 15 ml Ether verdünnt. Die etherische Lösung wurde über MgSO_4 getrocknet und nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. das verbleibende Rohprodukt einer Kurzwegdestillation unterzogen. Bei $75^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr isolierte man 330 mg (75%) cis-8-(Cyclohex-1-enyl)bicyclo[4.2.0]octan (157).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.04 - 2.05$ (breites m; 18 H, 2-H_2 , 3-H_2 , 4-H_2 , 5-H_2 , 7-H_2 , $3'\text{-H}_2$, $4'\text{-H}_2$, $5'\text{-H}_2$, $6'\text{-H}_2$), 2.17 (m; 3 H, 1-H, 6-H, 8-H), 5.37 (m; 1 H, $2'\text{-H}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 22.72, 22.93, 23.02, 23.23$ (4t; C-3, C-4, C-4', C-5'), 25.38 (t; C-3'), 28.29, 28.84 (2t; C-2, C-5), 29.08 (t; C-6'), 33.86 (t; C-7), 36.56, 36.65 (2d; C-1, C-6), 40.68 (d; C-8), 120.49 (d; C-2'), 137.21 (s; C-1').

MS (70eV): $m/e = 190$ (M^+ , 34%), 150 (16), 122 (23), 121 (23), 108 (97), 96 (89), 95 (100), 81 (95).

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}$: Ber. 190.17215 Gef. 190.174 (MS)

12.6. 79c mit Lithium in Ethylendiamin

Die tiefblaue Lösung aus 160 mg (2.25 mmol) Lithium und 10 ml Ethylendiamin wurde mit 275 mg (1.13 mmol) 79c in 5 ml Ether versetzt und bei Raumtemp. 1 h gerührt. Die Aufarbeitung der rotgefärbten Lösung erfolgte wie unter 13.5. Die Destillation des Rohprodukts lieferte bei $100\text{-}110^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr 174 mg eines Gemisches, das aus 158a-c bestehen könnte.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.15 - 2.10$ (m), 2.72 (m), 5.52 (m), 7.10 (breites s).

MS (70eV): $m/e = 256$ (M^+ für 158c, 6%), 252 (M^+ für 158b, 6), 248 (M^+ für 158a, 5), 175 (M^+ (158c)- C_6H_9 , 24), 171 (12), 133 (51), 91 (94), 81 (100).

13. Reaktion mit elektronenarmen Alkenen und Carbenen

13.1. 79c und Tetracyanoethylen

400 mg (1.60 mmol) 79c wurden in 6 ml Cyclohexan gelöst und portionsweise mit 200 mg (1.60 mmol) Tetracyanoethylen (TCNE) versetzt. Die Lösung wurde auf 60°C erhitzt und verfärbte sich innerhalb von 5 h orange. Gegen Ende der Reaktionszeit bildete sich ein brauner Feststoff. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. wurde der Niederschlag in heißem Chlorform gelöst und zur Kristallisation gebracht. Auf diese Weise erhielt man 260 mg (44%) Spiro[6-diphenylmethylenbicyclo[2.1.1]hexan-5,1-(2,2,3,3-tetracyanocyclopropan)] (160) als farblosen, feinkristallinen Feststoff, der bei 180°C unter Zersetzung schmolz.

$^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6): $\delta = 2.35$ (s; 4 H, 2- H_2 , 3- H_2), 3.49 (s; 2 H, 1-H, 4-H), 7.26 (m; 10 H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (Aceton- d_6): $\delta = 25.44$ (t; C-2, C-3), 29.06, 30.05 (2s; C-2', C-3'), 50.95 (d; C-1, C-4), 56.64 (s; C-5), 109.13 (2C), 110.22 (2C) (2s; CN), 128.58 (2C), 129.27 (4C), 129.70 (4C) (3d; Aromaten-C), 130.06, 134.88 (2s; C-6, C-7), 139.72 (2C) (s; Aromaten-C).

MS (20eV): $m/e = 372$ (M^+ , 12%), 344 (3), 317 (3), 280 (3), 179 (9), 178 (12), 128 (79), 76 (47), 46 (100).

$\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{N}_4$: Ber. 372.13750 Gef. 372.136 (MS)

13.2. 79c mit Dehydrobenzol

Aus 274 mg (2.00 mmol) Anthranilsäure, 234 mg (2.00 mmol) Isoamylnitrit und einer katalytischen Menge Trifluoressig-

säure stellte man eine Suspension von Benzoldiazonium-
-2-carboxylat ¹³⁷⁾ in 4 ml Tetrahydrofuran her. Nach Ab-
dekantieren des Lösungsmittels wurde der Niederschlag
in 2 ml Dichlorethan gelöst und 207 mg (0.85 mmol) 79c
zugegeben. Der Ansatz wurde 2 h auf 50°C erhitzt und
nach beendeter Gasentwicklung vom Lösungsmittel befreit.
Das verbleibende rotbraune zähe Öl zeigte im ¹H-NMR-Spek-
trum außer Biphenylen-Signalen keine definierten Verbin-
dungen.

13.3 56a mit Dichlorcarben

510 mg (4.20 mmol) 56a wurden zusammen mit 517 mg
(4.60 mmol) Kalium-tert-butylat in 5 ml Pentan vorge-
legt und 0.38 ml Chloroform verdünnt mit 3 ml Pentan
innerhalb von 10 min zugetropft. Man ließ 2 h bei Raum-
temp. rühren und hydrolysierte anschließend die orange
Suspension. Nach Trocknen der organischen Phase und
Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt einer
Destillation unterzogen. Bei 40-45°C/10⁻³ Torr wurden
450 mg (53%) eines 1:1-Gemisches aus 7-Dichlormethylen-
-8-methylbicyclo[4.2.0]oct-1-en (165) und 6-Dichlormethy-
len-7-ethylidenbicyclo[3.1.1]heptan (166) erhalten.
Eine zweite Fraktion bei 75-80°C/10⁻³ Torr bestand aus
180 mg (15%) 2,2-Dichlor-8-dichlormethylen-9-methyl-
tricyclo[5.2.0.0^{1,3}]nonan (167).

Durch zweimalige Destillation der ersten Fraktion bei
15°C/10⁻³ Torr war 165 im Destillat stark angereichert,
so daß durch Vergleich die Zuordnung aller NMR-Signale
möglich war.

165:

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.44 (d, J = 6 Hz, 3 H, CH₃), 1.35 -
1.87 (m; 6 H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 3.22 - 3.61 (m; 2 H,
6-H, 8-H), 5.40 (enges m; 1 H, 2-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 16.57$ (q; CH_3), 20.96, 24.93, 25.11 (3t; C-3, C-4, C-5), 47.80, 48.16 (2d; C-6, C-8), 111.13 (s; $=\text{CCl}_2$), 116.58 (d; C-2), 138.51, 144.11 (2s; C-1, C-7).

166:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.58$ (d, $J = 6$ Hz, 3 H, CH_3), 1.81 - 2.22 (m; 6 H, 2- H_2 , 3- H_2 , 4- H_2), 3.44 (mc; 2 H, 1-H, 5-H), 5.17 (q, $J = 6$ Hz; 1 H, $=\text{CH}-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 13.78$ (q, CH_3), 17.63 (t; C-3), 33.07, 34.11 (2t; C-2, C-4), 49.31, 51.46 (2d; C-1, C-5), 104.86 (s; $=\text{CCl}_2$), 110.16 (d; $=\text{CH}-\text{CH}_3$), 138.09, 142.96 (2s; C-6, C-7)

165/166-Gemisch:

MS (70eV): $m/e = 202$ (M^+ , 80%), 167 (100), 139 (60), 131 (85), 125 (48), 103 (45), 91 (95).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}^{35}\text{Cl}_2$: Ber. 202.0316 Gef. 202.039 (MS)

167:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.15$ (d, $J = 7$ Hz; 3 H, CH_3), 1.15 - 2.21 (m; 7 H, 3-H, 4- H_2 , 5- H_2 , 6- H_2), 2.95 (m; 1 H, 7-H), 3.32 (q, $J = 7$ Hz; 1 H, 9-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 14.27$ (q; CH_3), 18.26, 19.66, 24.02 (3t; C-4, C-5, C-6), 25.66 (d; C-3), 36.59 (s; C-1), 39.19, 39.34 (2d; C-7, C-9), 66.15 (s; C-2), 113.73 (s; $=\text{CCl}_2$), 141.45 (s; C-8).

MS (70eV): $m/e = 286$ (M^+ , 8%), 249 (53), 213 (29), 202 (52), 167 (95), 139 (60), 91 (100).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}^{35}\text{Cl}_3$ (M^+-Cl): Ber. 249.00046 Gef. 248.997 (MS)

ANHANG

Röntgenstrukturanalyse von 79c

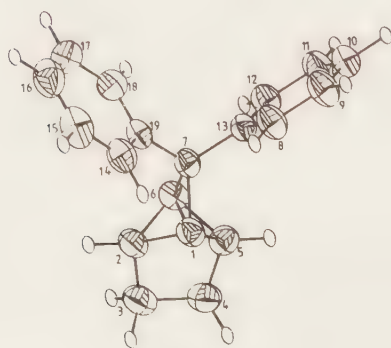
An 79c wurde von Dr.K.Polborn (Institut für Anorganische Chemie der Universität München) eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Die experimentellen Daten, die für die Lösung der Struktur von 79c wichtig waren, sind in Tab. 19 zusammengefaßt. Die Struktur wurde mit der Patterson-Schweratom-Methode gelöst und mit der Differenz-Fourier-Synthese mit einer Konvergenz von $R_w = 0.0432$ verfeinert.

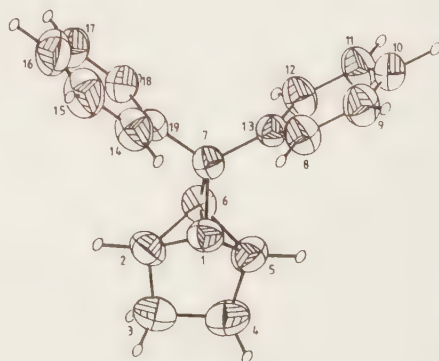
Tab. 19: Daten zur Röntgenstrukturanalyse von 79c

Strahlung Mo-K α	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Kristallsystem	monoklin
a = 16.6048 $\text{\AA}$	
b = 10.8394 $\text{\AA}$	$\beta = 116.5465$
c = 17.2317 $\text{\AA}$	
V = 2774.48 $\text{\AA}^3$	
Raumgruppe P2 $_1$ /n	Z = 8
Anzahl der gemessenen Reflexe	3903
Anzahl der verwendeten Reflexe	1084
$\theta_{\max}$	25°

Numerierung:



79cA



79cB

C-C-Bindungslängen (Å)

Bindung	Abst. <u>79cA</u>	Abst. <u>79cB</u>
1-2	1.534 (4)	1.526 (5)
1-5	1.530 (4)	1.524 (4)
1-6	1.592 (4)	1.586 (4)
1-7	1.592 (5)	1.517 (5)
2-3	1.508 (5)	1.520 (6)
2-6	1.517 (4)	1.525 (6)
3-4	1.544 (4)	1.552 (5)
4-5	1.512 (5)	1.517 (6)
5-6	1.528 (5)	1.523 (4)
6-7	1.521 (4)	1.524 (5)
7-13	1.509 (3)	1.503 (4)
7-19	1.502 (4)	1.500 (3)
8-9	1.395 (2)	1.395 (4)
8-13	1.395 (2)	1.395 (3)
9-10	1.395 (2)	1.395 (3)
10-11	1.395 (2)	1.395 (3)
11-12	1.395 (2)	1.395 (4)
12-13	1.395 (2)	1.395 (3)
14-15	1.395 (3)	1.395 (3)
14-19	1.395 (3)	1.395 (3)
15-16	1.395 (3)	1.395 (3)
16-17	1.395 (3)	1.395 (3)
17-18	1.395 (3)	1.395 (3)
18-19	1.395 (3)	1.395 (3)

CCC-Bindungswinkel (°)

CCC-Winkel	Betrag <u>79cA</u>	Betrag <u>79cB</u>
5-1-2	89.3 (2)	89.7 (3)
6-1-2	58.0 (2)	58.6 (2)
6-1-5	58.6 (2)	58.6 (2)
7-1-2	97.2 (2)	98.2 (2)
7-1-5	98.0 (2)	98.1 (3)

7-1-6	58.3 (2)	58.8 (2)
3-2-1	109.2 (3)	109.6 (3)
6-2-1	62.9 (2)	62.7 (2)
6-2-3	109.3 (3)	109.5 (3)
4-3-2	101.8 (2)	101.1 (3)
5-4-3	101.5 (3)	101.7 (3)
4-5-1	109.3 (2)	109.0 (3)
6-5-1	62.7 (2)	62.7 (2)
6-5-4	109.0 (2)	109.6 (3)
2-6-1	59.1 (2)	58.7 (2)
5-6-1	58.7 (2)	58.7 (2)
5-6-2	90.0 (3)	89.8 (3)
7-6-1	58.8 (2)	58.4 (2)
7-6-2	98.3 (2)	87.9 (3)
7-6-5	98.4 (2)	97.8 (2)
6-7-1	62.9 (2)	62.9 (2)
13-7-1	118.6 (2)	117.8 (2)
13-7-6	117.5 (2)	118.3 (2)
19-7-1	118.0 (2)	117.0 (3)
19-7-6	118.0 (2)	117.1 (2)
19-7-13	113.1 (2)	114.3 (3)
13-8-9	120.0 (1)	120.0 (2)
10-9-8	120.0 (1)	120.0 (2)
11-10-9	120.0 (1)	120.0 (2)
12-11-10	120.0 (1)	120.0 (2)
13-12-11	120.0 (1)	120.0 (2)
8-13-7	118.7 (2)	119.4 (2)
12-13-7	121.2 (2)	120.6 (2)
12-13-8	120.0 (1)	120.0 (2)
19-14-15	120.0 (2)	120.0 (2)
16-15-14	120.0 (2)	120.0 (2)
17-16-15	120.0 (2)	120.0 (2)
18-17-16	120.0 (2)	120.0 (2)
19-18-17	120.0 (2)	120.0 (2)
14-19-7	120.6 (2)	120.0 (2)
18-19-7	119.4 (2)	120.0 (2)
18-19-14	120.0 (2)	120.0 (2)

C-H-Bindungslängen (Å)

Bindung	Abst. <u>79cA</u>	Abst. <u>79cB</u>
2-H	1.007 (23)	1.021 (23)
3-H	1.080 (5)	1.080 (6)
3-H	1.080 (4)	1.080 (5)
4-H	1.080 (4)	1.080 (5)
4-H	1.080 (4)	1.080 (5)
5-H	1.018 (18)	1.017 (29)
8-H	1.080 (2)	1.080 (3)
9-H	1.080 (2)	1.080 (3)
10-H	1.080 (2)	1.080 (4)
11-H	1.080 (2)	1.080 (3)
12-H	1.080 (2)	1.080 (3)
14-H	1.080 (3)	1.080 (3)
15-H	1.080 (3)	1.080 (3)
16-H	1.080 (3)	1.080 (3)
17-H	1.080 (3)	1.080 (3)
18-H	1.080 (3)	1.080 (3)

CCH- (HCH-) Bindungswinkel (°)

Winkel	Betrag <u>79cA</u>	Betrag <u>79cB</u>
H-2-1	117.1 (1.2)	118.7 (1.7)
3-2-H	124.7 (1.3)	121.8 (2)
6-2-H	117.7 (1.5)	120.2 (1.9)
H-3-2	111.4 (3)	111.5 (4)
H-3-2	111.3 (4)	111.5 (3)
H-3-H	109.5 (3)	109.5 (5)
4-3-H	111.4 (3)	111.5 (3)
4-3-H	111.3 (3)	111.5 (4)
H-4-3	111.4 (3)	111.4 (4)
H-4-3	111.4 (4)	111.4 (4)
H-4-H	109.5 (4)	109.5 (4)
5-4-H	111.4 (3)	111.4 (5)

5-4-H	111.4 (3)	111.4 (4)
H-5-1	118.7 (1.3)	116.7 (1.5)
H-5-4	122.5 (1.6)	125.2 (1.5)
6-5-H	119.7 (1.6)	111.1 (1.5)
H-8-9	120.0 (2)	120.0 (2)
H-8-13	120.0 (2)	120.0 (3)
H-9-8	120.0 (2)	120.0 (2)
H-9-10	120.0 (2)	120.0 (3)
H-10-9	120.0 (2)	120.0 (2)
H-10-11	120.0 (2)	120.0 (2)
H-11-10	120.0 (2)	120.0 (3)
H-11-12	120.0 (2)	120.0 (2)
H-12-11	120.0 (2)	120.0 (2)
H-12-13	120.0 (2)	120.0 (3)
H-14-15	120.0 (2)	120.0 (2)
H-14-19	120.0 (2)	120.0 (2)
H-15-14	120.0 (3)	120.0 (2)
H-15-16	120.0 (2)	120.0 (2)
H-16-15	120.0 (2)	120.0 (2)
H-16-17	120.0 (3)	120.0 (2)
H-17-16	120.0 (2)	120.0 (2)
H-17-18	120.0 (2)	120.0 (2)
H-18-17	120.0 (3)	120.0 (2)
H-18-19	120.0 (2)	120.0 (2)

Diederwinkel ($^{\circ}$)

Winkel	Betrag <u>79cA</u>	Betrag <u>79cB</u>
2-1-6-5	111.31	111.36
2-1-6-7	123.98	124.39
5-1-6-7	124.71	124.25
1-7-6-13-8	123.42	123.04
1-7-6-19-14	112.61	123.34
1-5-7-13-8	67.39	84.06
2-5-7-19-14	77.67	90.93
8-13-7-19-14	78.41	113.39

Atompositionen für 79cA

Atom	x/a	y/b	z/c
C-1	1.1168 (2)	0.2528 (3)	0.0587 (2)
C-2	1.0311 (2)	0.3040 (3)	-0.0160 (2)
C-3	1.0552 (2)	0.3648 (3)	-0.0816 (2)
C-4	1.1493 (2)	0.4181 (3)	-0.0231 (2)
C-5	1.1624 (2)	0.3779 (3)	0.0658 (2)
C-6	1.0712 (2)	0.3777 (3)	0.0676 (2)
C-7	1.0882 (2)	0.2715 (2)	0.1308 (2)
C-8	1.2071 (1)	0.1855 (1)	0.2692 (1)
C-9	1.2718 (1)	0.1981 (1)	0.3552 (1)
C-10	1.2900 (1)	0.3141 (1)	0.3945 (1)
C-11	1.2433 (1)	0.4174 (1)	0.3478 (1)
C-12	1.1756 (1)	0.4046 (1)	0.2618 (1)
C-13	1.1604 (1)	0.2889 (1)	0.2225 (1)
C-14	0.9964 (1)	0.0769 (2)	0.0997 (1)
C-15	0.9231 (1)	0.0109 (2)	0.0971 (1)
C-16	0.8618 (1)	0.0682 (2)	0.1203 (1)
C-17	0.8739 (1)	0.1915 (2)	0.1462 (1)
C-18	0.9472 (1)	0.2572 (2)	0.1488 (1)
C-19	1.0085 (1)	0.2002 (2)	0.1256 (1)
H-2	0.9733 (14)	0.2581 (20)	-0.0307 (14)
H-3	1.0580 (2)	0.2984 (3)	-0.1271 (2)
H-3	1.0080 (2)	0.4369 (3)	-0.1165 (2)
H-4	1.1501 (2)	0.5174 (3)	-0.1080 (2)
H-4	1.2001 (2)	0.3790 (3)	-0.0387 (2)
H-5	1.2192 (14)	0.3976 (3)	0.1209 (14)
H-8	1.1930 (1)	0.0957 (1)	0.2389 (1)
H-9	1.3079 (1)	0.1181 (1)	0.3914 (1)
H-10	1.3401 (1)	0.3238 (1)	0.4610 (1)
H-11	1.2574 (1)	0.5072 (1)	0.3782 (1)
H-12	1.1424 (1)	0.4849 (1)	0.2256 (1)
H-14	1.0439 (1)	0.0325 (2)	0.0818 (1)
H-15	0.9138 (1)	-0.0846 (2)	0.0770 (1)
H-16	0.8051 (1)	0.0171 (2)	0.1182 (1)
H-17	0.8264 (1)	0.2359 (2)	0.1642 (1)
H-18	0.9565 (1)	0.3530 (2)	0.1689 (1)

Atompositionen für 79cB

Atom	x/a	y/b	z/c
C-1	0.9921 (2)	0.1921 (3)	0.4612 (2)
C-2	0.9714 (2)	0.2736 (3)	0.3823 (2)
C-3	1.0577 (2)	0.3328 (3)	0.3903 (2)
C-4	1.1107 (2)	0.3488 (3)	0.4901 (2)
C-5	1.0444 (2)	0.2981 (3)	0.5204 (2)
C-6	0.9486 (2)	0.3248 (3)	0.4525 (2)
C-7	0.9041 (2)	0.2097 (3)	0.4666 (2)
C-8	0.9301 (1)	0.0780 (2)	0.5949 (1)
C-9	0.9307 (1)	0.0600 (2)	0.6753 (1)
C-10	0.9060 (1)	0.1559 (2)	0.7142 (1)
C-11	0.8807 (1)	0.2699 (2)	0.6727 (1)
C-12	0.8801 (1)	0.2879 (2)	0.5923 (1)
C-13	0.9048 (1)	0.1920 (2)	0.5534 (1)
C-14	0.8133 (2)	0.0422 (2)	0.3647 (2)
C-15	0.7343 (2)	-0.0003 (2)	0.2960 (2)
C-16	0.6621 (1)	0.0800 (2)	0.2538 (2)
C-17	0.6688 (2)	0.2028 (2)	0.2802 (2)
C-18	0.7478 (2)	0.2453 (2)	0.3489 (2)
C-19	0.8201 (2)	0.1650 (2)	0.3912 (2)
H-2	0.9212 (17)	0.2475 (24)	0.3236 (17)
H-3	1.0929 (2)	0.2732 (3)	0.3654 (2)
H-3	1.0448 (2)	0.4206 (3)	0.3572 (2)
H-4	1.1259 (2)	0.4446 (3)	0.5077 (2)
H-4	1.1724 (2)	0.2960 (3)	0.5161 (2)
H-5	1.0552 (16)	0.2931 (24)	0.5833 (16)
H-8	0.9493 (1)	0.0037 (2)	0.5648 (1)
H-9	0.9503 (1)	-0.0283 (2)	0.7074 (1)
H-10	0.9064 (1)	0.1420 (2)	0.7764 (1)
H-11	0.8615 (1)	0.3442 (2)	0.7028 (1)
H-12	0.8605 (1)	0.3762 (2)	0.5601 (1)
H-14	0.8693 (2)	-0.0200 (2)	0.3974 (2)
H-15	0.7291 (2)	-0.0954 (2)	0.2755 (2)
H-16	0.6009 (2)	0.0471 (2)	0.2006 (2)
H-17	0.6129 (2)	0.2650 (2)	0.2475 (2)
H-18	0.7531 (2)	0.3403 (2)	0.3694 (2)

ZUSAMMENFASSUNG

1. Die Synthesesequenz zum [1.1.1]Propellan 9a konnte, ausgehend von den Diaryl-substituierten Olefinen 26a-b, nicht auf die Darstellung der substituierten [1.1.1]-Propellane des Typs 9b übertragen werden. Sie scheiterte auf der Stufe der Cyclopropanierung zu 28. Die Dibromcarben-Addition ist durch die vierfache Substitution der Ethylene 27 und 32 aus sterischen Gründen unterbunden.
2. Als Schlüsselstellung in der Synthese zu substituierten [1.1.1]Propellanen des Typs 13b und 15b erwies sich der Hydroxyl-Halogen-Austausch an den Bromcarbinolen 47 und 74.
 - a) Die Umsetzung der Alkyl-substituierten Carbinole 47a-e mit $\text{PPh}_3/\text{CCl}_4$ oder dem Iminiumsalz 54 führte in zufriedenstellenden Ausbeuten zu den Bromchlorverbindungen 48a-e, solange die Alkyl-Reste nicht zu groß waren. Sie behinderten in 47 den Austausch Hydroxyl-Gruppe gegen Chlor. An tertiären Alkylcarbinolen war die Substitution nicht mehr möglich.
 - b) Die Aryl-substituierten Bromcarbinole 47f-g und 74a-d wurden mit Halogenierungsreagenzien unter Öffnung der Zentralbindung in die Bicycloheptylidene 58a-b und Bicyclohexylidene 76a-d übergeführt. Der Umsetzung mit NCS/Dimethylsulfid ist der Vorzug zu geben, da hierbei die aus dem Chlorierungsreagens gebildeten Produkte leicht abgetrennt werden können.
 - c) Ebenfalls unter Öffnung der Zentralbindung reagierten die Allyl-substituierten Carbinole 47h und 74e-f bei der Halogen-Substitution zu 80a und 76e-f. 74f lieferte neben 76f in überwiegendem Anteil das Chlormethylethylen 82a.

3. Der Ringschluß zu den substituierten [1.1.1]Propellanen wurde auf drei mechanistisch verschiedenen Wegen erzielt.
 - a) Bei den alkylierten Bromchlorverbindungen 48a-c wurde durch Umsetzung mit MeLi über Brom-Metall-Austausch in intramolekularer nukleophiler Substitution der Ringschluß zu den Alkyl-substituierten [1.1.1]-Propellanen 56a-c vollzogen.
 - b) Die Umsetzung der Bicycloheptylidene (59a und 80a) und der Bicyclohexylidene (76a-f) mit MeLi führte zu den Aryl-, Diaryl- und Allyl-substituierten [1.1.1]Propellanen 56d, 56f und 79a-f. Die Reaktion verläuft über die Allylcarbene 70 und 77 bzw. über die entsprechenden Carbenoide 59b/59c und 78a/78b, die in einer intramolekularen Cycloaddition das [1.1.1]Propellan-System aufbauen.
 - c) 82a konnte durch Reaktion mit MeLi in das Allyl-substituierte [1.1.1]Propellan 79f übergeführt werden. Nach Brom-Metall-Austausch wird hierbei über eine S_N2' -Reaktion der Ringschluß zum [1.1.1]Propellan erzielt.
4. Die Struktur von 79c wurde röntgenspektroskopisch bestimmt. Die Länge der Zentralbindung wurde zu 1.59 Å ermittelt und liegt damit in gleicher Größenordnung wie der für den Grundkörper 9a aus experimentellen und theoretischen Arbeiten ermittelte Zentralbindungsabstand von 1.60 Å. Der Inversionsgrad in 79c ist als extrem hoch zu bewerten.
5. Die Gasphasenthermolyse von 56a bei 360°C führte zum Allen-Gemisch 92b-syn und 92b-anti. 56d lagerte bei 400°C in das Inden-Derivat 94 um. Bei der Pyrolyse von 79c wurde das Methylenbicyclo[3.1.0]hexen-Derivat 95b isoliert. Die Bildung der Thermolyseprodukte kann sowohl als Bicyclobutan-Butadien-Umlagerung als auch über einen Retrocarben-Spaltungsmechanismus diskutiert werden. Das Inden 94 scheint durch eine nachgeschaltete elek-

trophil katalysierte Umlagerung des Allens 92c gebildet zu werden.

6. Bei Addition elektrophiler Reagenzien an die monosubstituierten Propellane 56a und 56d wurden die kationischen Zwischenstufen 124a durchlaufen, die mit dem in der Lösung befindlichem Nukleophil zu den Bicyclo[4.2.0]oct-1-en-Derivaten 68 abreagierten. Das Diphenyl-substituierte Propellan 79c isomerisierte unter Ausbildung zweier kationischer Zwischenstufen 130 und 131 zum Bicyclo[3.2.0]hept-1-en 116 und Methylenbicyclohexan 117.
7. Bei Addition freier Radikale an die [1.1.1]Propellane wurde die Bildung der Bicyclo[1.1.1]pentan-Derivate 132 und 142 beobachtet. Eine Ausnahme machte die Umsetzung von 56a mit CCl_4 , CHCl_3 und Acetaldehyd. Hierbei wurden das Bis(bicyclo[4.2.0]oct-1-en) 134 und die Binorpinylidene 135/136 isoliert. 56a geht unter den gegebenen Reaktionsbedingungen bevorzugt eine elektrophil katalysierte Umlagerung zu den Kationen 124a und 125 ein, die in Ermangelung von nukleophilen Agentien an ein weiteres Propellan-Molekül addieren.
8. Bei Addition von Brom und Iod an 56a entstanden die Bicycloocten-Derivate 68i-j. Ob die Halogenaddition über ionische oder radikalische Zwischenstufen verläuft oder Elektronentransfer-Prozesse eine Rolle spielen, konnte nicht geklärt werden.
9. Durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid wurden die Propellane 56d, 56f, 79c und 79e unter selektiver Spaltung der Zentralbindung in die Bicyclo[1.1.1]pentan-Derivate 132n-o und 142b-c übergeführt. Die Umsetzung des Aryl-substituierten Propellans 56d mit Li/Ethylen-diamin führte neben der teilweisen Reduktion des Aromaten-Restes zur Umlagerung in das Bicyclo[4.2.0]octan-Derivat 157.

10. Die Addition von Tetracyanoethylen an 79c lieferte die Spiroverbindung 160. 56a reagierte mit Dichlorcarben unter Ausbildung von 165, 166 und 167. Ein Synchronmechanismus der Addition des Dihalogencarbens an die Bicyclobutan-Einheiten des Propellan-Gerüsts erklärt die Bildung dieser Verbindungen.

Literaturverzeichnis

1. D.Ginsburg, Acc.Chem.Res. 2, 121 (1969).
2. A.Greenberg und J.F.Liebmann, "Strained Organic Molecules", S.344, Academic Press, New York, San Francisco, London 1978.
3. D.Ginsburg, "Propellanes", Verlag Chemie, Weinheim 1975.
4. K.B.Wiberg, J.E.Hiatt und G.J.Burgmaier, Tetrahedron Lett. 1968, 5855.
5. P.G.Gassmann, A.Topp und J.W.Keller, Tetrahedron Lett. 1969, 1093.
6. K.B.Wiberg, Acc.Chem.Res. 17, 379 (1984).
7. P.E.Eaton und G.H.Temme, III, J.Am.Chem.Soc. 95, 7508 (1973).
8. F.H.Walker, K.B.Wiberg und J.Michl, J.Am.Chem.Soc. 104, 2056 (1982).
9. D.P.G.Hamon und V.C.Trenerry, J.Am.Chem.Soc. 103, 4962 (1981).
10. P.G.Gassmann und G.S.Proehl, J.Am.Chem.Soc. 102, 6862 (1980).
11. M.L.Herr, Tetrahedron 33, 1897 (1977).
12. K.B.Wiberg und F.H.Walker, J.Am.Chem.Soc. 104, 5239 (1982).
13. K.Semmler, G.Szeimies und J.Belzner, J.Am.Chem.Soc. 107, 6410 (1985).
14. K.B.Wiberg und J.J.Wendoloski, J.Am.Chem.Soc. 104, 5679 (1982).
15. K.B.Wiberg und R.A.Fenoglio, J.Am.Chem.Soc. 90, 3399 (1968).
16. J.Belzner, Dissertation, Universität München 1988.
17. M.D.Newton und J.M.Schulman, J.Am.Chem.Soc. 94, 773 (1972).
18. W.-D.Stohrer und R.Hoffmann, J.Am.Chem.Soc. 94, 779 (1972)
19. P.Chakrabarti, P.Seiler, J.D.Dunitz, A.-D.Schlüter und G.Szeimies, J.Am.Chem.Soc. 103, 7378 (1981).
20. K.B.Wiberg, J.Am.Chem.Soc. 105, 1227 (1983).
21. J.E.Jackson und L.C.Allen, J.Am.Chem.Soc. 106, 591 (1984).
22. D.Feller und E.R.Davidson, J.Am.Chem.Soc. 109, 4133 (1987).
23. K.B.Wiberg, R.F.Bader und C.D.H.Lau, J.Am.Chem.Soc. 109, 985 (1987).
- 24: K.B.Wiberg, F.H.Walker, W.E.Pratt und J.Michl, J.Am.Chem. Soc. 105, 3638 (1983).

25. K.B.Wiberg und G.J.Burgmaier, J.Am.Chem.Soc. 94, 7396 (1972).
26. G.L.Closs und L.E.Closs, J.Am.Chem.Soc. 55, 2022 (1963).
27. K.B.Wiberg, S.T.Waddell und K.Laidig, Tetrahedron Lett. 1986, 1553.
28. K.B.Wiberg und S.T.Waddell, Tetrahedron Lett. 1987, 151.
29. J.Belzner und G.Szeimies, Tetrahedron Lett. 1986, 5839.
30. N.O.Nilsen, L.Skattebol, M.S.Baird, S.R.Buxton und P.Slowey, Tetrahedron Lett. 1984, 2887.
31. N.Schlenk und E.Bergmann, Liebigs Ann.Chem. 462, 44 (1928).
32. M.Schlosser in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4.Aufl., Bd.V/1b, S.9, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1972.
33. J.E.McMurry, M.P.Fleming, K.L.Lee und L.R.Krepski, J.Org.Chem. 43, 3255 (1978).
34. P.Maitland und S.H.Tucker, J.Am.Chem.Soc. 107, 640 (1985).
35. E.V.Dehmlow und J.Schönefeld, Liebigs Ann.Chem. 744, 42 (1971).
36. W.vonE.Doering und A.K.Hoffman, J.Am.Chem.Soc. 76, 6162 (1964).
37. M.S.Baird, A.G.W.Baxter, B.R.J.Devlin und R.J.G.Searle, Chem.Comm. 1, 210 (1979).
38. T.Hiyama, H.Sawada, M.Tsukanaka und H.Nozaiki, Tetrahedron Lett. 1975, 3013.
39. a) D.Seyferth, Acc.Chem.Res. 5, 65 (1972).
b) D. Seyferth und R.L.Lambert, J.Organomet.Chem. 16, 21 (1969).
40. D.Seyferth et al., J.Am.Chem.Soc. 87, 4259 (1965).
41. K.Frei und H.J.Bernstein, J.Chem.Phys. 38, 1219 (1963).
42. U.Szeimies-Seebach, A.Schöffner, R.Römer, und G.Szeimies, Chem.Ber. 114, 1767 (1981).
43. R.Appel und M.Halstenberg in "Organophosphorus Reagents in Organic Chemistry", J.K.G.Cadogan, Academic Press, London, New York, Toronto, Sydney, San Francisco, 1979, S. 387-431.
44. H.C.Brown und A.Tsukamoto, J.Am.Chem.Soc. 83, 4549 (1961).
45. K.Bott, Chem.Ber. 101, 564 (1968).
46. K.E.Pfützner und J.G.Moffat, J.Am.Chem.Soc. 87, 5661 (1965).

47. W.W.Epstein und F.W.Sweat, Chem.Rev. 67, 247 (1967).
48. K.Q.Do, P.Thanei, M.Caviezel und R.Schwyzler, Helv.Chim. Acta 62, 956 (1979).
49. K.Semmler, Dissertation, Universität München 1986.
50. K.B.Wiberg, G.M.Lampman, R.P.Liula, D.S.Connor, P.Schertle und J.Cavanisch, Tetrahedron 1965, 2749.
51. A.Greenberg, Tetrahedron Lett. 1978, 3509.
52. R.Appel, Angew.Chem. 87, 863 (1975).
53. R.M.Magid, O.St.Fruckey, W.L.Johnson und Th.G.Allen, J.Org.Chem. 44, 359 (1979).
54. G.Bringmann und St.Schneider, Synthesis 1983, 139.
55. T.Fujisawa, S.Iida und T.Sato, Chem.Lett. 1984, 1173.
56. R.K.Crossland und K.L.Servis, J.Org.Chem. 35, 3195 (1970).
57. J.Morf und G.Szeimies, Tetrahedron Lett. 1986, 5363.
58. M.E.H.Howden, A.Maercher, J.Burdon und J.D.Roberts, J.Am.Chem.Soc. 88, 1732 (1966).
59. G.L.Closs und R.B.Larrabee, Tetrahedron Lett. 1965, 287.
60. E.J.Corey, C.U.Kim und M.Takeda, Tetrahedron Lett. 1972, 4339.
61. M.D.Newton und J.M.Schulman, J.Am.Chem.Soc. 94, 767 (1972).
62. K.B.Wiberg, B.A.Hess, Jr. und A.J.Ashe, III, in "Carbonium Ions" (G.A.Olah, P.v.Schleyer), Vol.III, S. 1295, Wiley and Sons, Inc., New York, London, Sidney, Toronto 1973.
63. K.Mlinaric-Majerski und Z.Majerski, J.Am.Chem.Soc. 105, 7389 (1983).
64. W.Kirmse, Carbene Chemistry, 2nd Ed., S.473, Academic Press, New York 1971.
65. J.Fuchs, persönliche Mitteilung.
66. A.-D.Schlüter, Dissertation, Universität München 1984.
67. P.Bischof und R.Gleiter, Tetrahedron 32, 2769 (1976).
68. G.W.Klump, M.Kool, A.H.Veefkind, M.Schakel und R.F.Schmitz, Recl.Trav.Chim.Pay-Bas 102, 542 (1983).
69. M.Hesse, H.Meier und B.Zeh in "Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie", S.234, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1979.
70. H.Gilman und J.W.Morton, Org.Reactions 8, 258 (1954).

71. F.N.Jones, M.F.Zinn und C.R.Hauser, J.Org.Chem. 28, 663 (1963).
72. H.W.Gschwend und H.R.Rodriguez, Org.Reactions 26, 1 (1979).
73. N.Meyer und D.Seebach, Angew.Chemie 90, 554 (1978).
74. M.Uemura, S.Tokuyama und T.Sakah, Chem.Lett. 1975, 1195.
75. H.Irngartinger und K.L.Lukas, Angew.Chem. 91, 750 (1979).
76. M.N.Paddon-Row, K.N.Houk, P.Dowd, P.Garner und R.Schappert, Tetrahedron Lett. 1981, 4799.
77. a) J.M.Lehn und G.Wipff, J.Chem.Soc., Chem.Comm. 1973, 747.
b) A.Schlosser, F.Philipp, W.Mickler, G.Szeimies und H.-D.Martin, Chem.Ber. 113, 1053 (1980).
78. M.Christl und E.Brunn, Angew.Chem. 93, 474 (1981).
79. M.Christl, Chem.Ber. 108, 2781 (1975).
80. H.Duddeck und H.Klein, Tetrahedron Lett. 1976, 1917.
81. Z.Majerski, K.Mlinarić-Majerski und Z.Meić, Tetrahedron Lett. 1980, 4117.
82. R.E.Pincock und F.-N.Fung, Tetrahedron Lett. 1980, 19.
83. K.Lehne, persönliche Mitteilung.
84. H.-O.Kalinowski, S.Berger und S.Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, S.100, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1984.
85. K.Seidmann und G.E.Maciel, J.Am.Chem.Soc. 99, 659 (1977).
86. A.M.Orendt, J.C.Facelli, D.M.Grant, J.Michl, F.H.Walker, W.P.Dailey, S.T.Waddell, K.B.Wiberg, M.Schindler und W.Kutzelnigg, Theor.Chim.Acta 68, 421 (1985).
87. J.Michl, G.J.Radziszewski, J.W.Downing, K.B.Wiberg, F.H.Walker, R.D.Miller, K.Kovacic, M.Jawdosink und V.Bonacic-Koutecky, Pure Appl.Chem. 55, 315 (1983).
88. K.B.Wiberg, W.P.Dailey, F.H.Walker, S.T.Waddell, L.S.Crocker und M.D.Newton, J.Am.Chem.Soc. 107, 7247 (1985).
89. E.Honegger, H.Huber, E.Heilbronner, W.D.Dailey und K.B.Wiberg, J.Am.Chem.Soc. 107, 7172 (1985).
90. R.Bombach, J.Dannacher, J.-P.Stadelmann und R.Neier, Helv.Chim.Acta 66, 701 (1983).
91. L.Hedberg und K.Hedberg, J.Am.Chem.Soc. 107, 7257 (1985).
92. M.Eisenstein und F.L.Hirschberg, Acta Cryst.B 39, 61 (1983).

93. K.W.Cox, M.D.Harmony, G.Nelson und K.B.Wiberg, J.Chem.Phys. 50, 1976 (1969).
94. R.D.Suenram und M.D.Harmony, J.Am.Chem.Soc. 95, 4506 (1973).
95. J.-P.Declercq, G.Germain und M.Van Meersche, Acta Cryst.B, 34, 3472 (1983).
96. U.Szeimies-Seebach, G.Szeimies, M.Van Meersche, G.Germain und J.-P.Declercq, Nouv.J.Chim 3, 357 (1979).
97. R.B.Woodward und R.Hoffmann, Angew.Chem. 81, 797 (1969).
98. K.B.Wiberg und G.Szeimies, Tetrahedron Lett. 1968, 1235.
99. M.Christl, U.Heinemann und W.Kristof, J.Am.Chem.Soc. 97, 2299 (1975).
100. J.J.Gajewski, Hydrocarbon Thermal Isomerization, S.77, Academic Press, New York, London, Toronto, Sidney, San Francisco 1981.
101. U.Langer und H.Musso, Liebigs Ann.Chem. 1976, 1180.
102. M.Baumann und G.Köbrich, Tetrahedron Lett. 1974, 1217.
103. J.H.Sadler und J.A.G.Stewart, J.Chem.Soc.; Chem.Comm. 1970, 1483.
104. T.Greibrokk, Acta Chem.Scand. 27, 2252 (1973).
105. D.R.Taylor, Chem.Rev. 67, 317 (1967).
106. G.Köbrich und H.Heinemann, J.Chem.Soc.; Chem.Comm. 1969, 2181.
107. G.Köbrich und M.Baumann, Angew.Chem. 84, 62 (1972).
108. A.S.Kende und E.E.Riecke, J.Chem.Soc.; Chem.Comm. 1974, 383.
109. J.A.Berson, R.J.Bushby, J.M.McBride und M.Tremelling, J.Am.Chem.Soc. 93, 1544 (1971).
110. K.-D.Baumgart, H.Harnisch, U.Szeimies-Seebach und G.Szeimies, Chem.Ber. 118, 2883 (1985).
111. M.Christl und M.Schreck, Chem.Ber. 120, 915 (1987).
112. K.B.Wiberg, B.L.Lowry und B.J.Nist, J.Am.Chem.Soc. 84, 1594 (1962).
113. R.C.Fort, Jr., in "Carbonium Ions" (G.A.Olah, P.v.Schleyer Vol.IV, S.1783, Wiley and Sons, Inc., New York, London, Sidney, Toronto 1973.
114. K.B.Wiberg und V.Z.Williams, J.Am.Chem.Soc. 89, 3373 (1967).
115. K.B.Wiberg und G.Szeimies, J.Am.Chem.Soc. 92, 571 (1970).
116. J.Belzner und G.Szeimies, Tetrahedron Lett. 1987, 3099.

117. R.Tsang und B.Fraser-Reid, J.Am.Chem.Soc. 108, 2116 (1986).
118. K.B.Wiberg, G.M.Lampman, R.P.Ciula, D.S.Connor, P.Schertler und J.Lavanish, Tetrahedron 21, 2749 (1965).
119. P.Warner, R.LaRose und T.Schleis, Tetrahedron Lett. 1976, 4443.
120. K.B.Wiberg und V.Z.Williams, Jr., J.Org.Chem. 35, 369 (1970).
121. P.Warner und R.LaRose, Tetrahedron Lett. 1972, 2141.
122. E.P.Blanchard, Jr. und A.Cairncross, J.Am.Chem.Soc. 88, 487 (1966).
123. A.-D.Schlüter, Angew.Chem. 100, 283 (1988).
124. A.Godt, Diplomarbeit, Universität München 1988.
125. Y.Gaoni und A.Tomazic, J.Org.Chem. 50, 2948 (1985).
126. G.Klopmann, J.Am.Chem.Soc. 90, 223 (1968).
127. W.R.Moore, S.S.Hall und C.Largman, Tetrahedron Lett. 1969, 4353.
128. R.A.Benkese, R.K.Agnihotri und M.L.Burrows, Tetrahedron Lett. 1960, 1.
129. R.A.Benkese, R.K.Agnihotri, M.L.Burrows, E.M.Kaiser, J.M.Mallan und P.W.Ryan, J.Org.Chem. 29, 1313 (1964).
130. R.A.Benkese, G.Schroll und D.M.Sauve, J.Am.Chem.Soc. 77, 3378 (1955).
131. P.v.R.Schleyer, J.Am.Chem.Soc. 80, 1700 (1958).
132. P.Metzger und E.Casadevall, Org.Mag.Res. 19, 229 (1982).
133. R.A.Benkese, J.J.Hazdra, R.F.Lamert und P.W.Ryan, J.Org.Chem. 24, 854 (1959).
134. P.G.Gassman, Accts.Chem.Res. 4, 128 (1971).
135. M.Pomerantz, R.N.Wilke, G.W.Gruber und U.Roy, J.Am.Chem.Soc. 94, 2752 (1972).
136. B.Maillard und J.C.Walton, J.Chem.Soc.; Chem.Comm. 1983, 900.
137. F.M.Logullo, A.H.Seitz und L.Friedman, Org.Syn. 48, 12 (1968).
138. B.Andrews, J.Chem.Phys. 48, 979 (1968).
139. J.E.Jackson, G.B.Mock, M.L.Tetef, G.X.Zheng und M.Jones, Jr., Tetrahedron 41, 1453 (1985).

140. W.Bunge in "Methoden der Organischen Chemie" (E.Müller),
4.Aufl., Bd.I/2, S.765, Georg Thieme Verlag, Stuttgart
1959; A.Weiss und E.S.Proskauer in "Techniques of
Chemistry", Bd.7, Interscience, New York 1955.
141. W.R.Moore, H.R.Ward und R.F.Merritt, J.Am.Chem.Soc. 83,
2019 (1961).
142. M.Christl und G.Brüntrup, Chem.Ber. 107, 3908 (1974).
143. R.Otto und O.v.Gruber, Liebigs Ann.Chem. 142, 92 (1897).
144. Organikum, 15.Aufl., S.623, VEB, Deutscher Verlag der
Wissenschaften, Berlin 1981.
145. H.Stetter und E.Rausch, Chem.Ber. 93, 1161 (1960).
146. J.R.Alford, B.D.Cuddy, D.Grant und M.A.McKerverey,
J.Chem.Soc.; Perkin Trans. 1972, 2702.

Lebenslauf

Geburtsdatum: 27. August 1956
Geburtsort: München
Eltern: Heinrich Gareiß
Elisabeth Gareiß, geb. Mayr

Schulbesuch: 1964 - 1969 Volksschule, München
1969 - 1974 Willi-Graf-Gymnasium, München

Berufs-
ausbildung: Mai 1975 -
April 1977 Ausbildung zur chemisch-techn.
Assistentin an der Berufsfach-
schule Dr.Elhardt, München

Weiter-
bildung: Sept. 1977 -
Juli 1979 Abitur an der Berufsoberschule
für Technik, München

Studium: 1979 - 1985 Chemiestudium an der Ludwig-Maxi-
milians-Universität, München
Mai 1982 Diplomchemiker-Vorprüfung
Mai 1984 Mündliche Diplomprüfung
Juli 1984 -
März 1985 Anfertigung einer Diplomarbeit
unter Anleitung von Prof. Dr.
G. Szeimies am Institut für Orga-
nische Chemie der Universität
München
Juli 1985 -
März 1988 Anfertigung einer Doktorarbeit
unter Anleitung von Prof. Dr.
G. Szeimies am Institut für Orga-
nische Chemie der Universität
München

Beruflicher
Werdegang: Mai 1977 -
Aug. 1977 Chem.-techn. Assistentin bei der
Fa. Bärlocher, München
seit
Juli 1985 vollbeschäftigte wissenschaftliche
Hilfskraft am Institut für Organi-
sche Chemie der Universität Münche

